

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-323469

(43)Date of publication of application : 26.11.1999

(51)Int.Cl.

C22C 19/00
H01M 4/24
H01M 4/38
H01M 10/30

(21)Application number : 10-170326

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 17.06.1998

(72)Inventor : KONO RYUKO
SAKAI ISAO
YAMAMOTO MASAHI
KANDA MOTOI
YOSHIDA HIDENORI
KAWASHIMA FUMIYUKI
SAWA TAKAO
INABA TAKAMICHI
INADA SHUSUKE
HAYASHIDA HIROTAKA
KITAYAMA HIROSHI
TAKENO SHIRO

(30)Priority

Priority number : 09160276 Priority date : 17.06.1997 Priority country : JP

09253872	18.09.1997	
09344264	28.11.1997	JP
09344266	28.11.1997	
09344436	28.11.1997	JP
10 2994	09.01.1998	
10 65349	16.03.1998	JP
10 70564	19.03.1998	JP
		JP

(54) HYDROGEN STORAGE ALLOY AND SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the problem that hydrogen is hard to be released because of too high stability between an Mg-rare earth hydrogen storage alloy and hydrogen and to obtain a hydrogen storage alloy capable of easily realizing a hydrogen storage occluding electrode having a large discharging capacity by incorporating it with an alloy ingot having a specified compsn. or the pulverized material thereof.

SOLUTION: This invention contains an alloy ingot or the pulverized material thereof having a compsn. expressed by the formula of $Mg_1-a-bR_{1a}M_{1b}N_{1z}$ and is obtd. by a casting method or a sintering method in such a manner that a hydrogen storage alloy raw material is heated to melt, is cast and is thereafter subjected to heat treatment, where R_1 denotes one or more elements selected from rare earth elements including Y, M_1 denotes

one or more elements selected from the elements having electronegativity higher than that of Mg (where the elements in Rb, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn and Ni are excluded), and $1 \leq a \leq 0.8$, $0 \leq b \leq 0.1$, $1-a-b > 0$ and $3 \leq z \leq 3.8$ are satisfied.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.05.2005
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-323469

(43)公開日 平成11年(1999)11月26日

(51)Int.Cl.⁶
C 22 C 19/00
H 01 M 4/24
4/38
10/30

識別記号

F I
C 22 C 19/00
H 01 M 4/24
4/38
10/30

F
J
A
Z

審査請求 未請求 請求項の数27 O L (全 64 頁)

(21)出願番号 特願平10-170326
(22)出願日 平成10年(1998)6月17日
(31)優先権主張番号 特願平9-160276
(32)優先日 平9(1997)6月17日
(33)優先権主張国 日本 (J P)
(31)優先権主張番号 特願平9-253872
(32)優先日 平9(1997)9月18日
(33)優先権主張国 日本 (J P)
(31)優先権主張番号 特願平9-344264
(32)優先日 平9(1997)11月28日
(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000003078
株式会社東芝
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
(72)発明者 河野 龍興
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会
社東芝川崎事業所内
(72)発明者 酒井 煎
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会
社東芝川崎事業所内
(72)発明者 山本 雅秋
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会
社東芝川崎事業所内
(74)代理人 弁理士 鈴江 武彦 (外6名)
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水素吸蔵合金及び二次電池

(57)【要約】

【課題】 マグネシウム-希土類系水素吸蔵合金の水素を吸蔵・放出し難い問題を改善し、大きな放電容量を有する水素吸蔵電極を実現可能な水素吸蔵合金を提供することを目的とする。

【解決手段】 鋳造法または焼結法により作製され、かつ下記一般式(1)で表される組成を有する合金インゴットか、あるいは前記合金インゴットの粉碎物を含むことと特徴とする。

(Mg_{1-x} R₁, M₁)_x Ni_x … (1)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 鋳造法または焼結法により作製され、かつ下記一般式(1)で表される組成を有する合金インゴットか、あるいは前記合金インゴットの粉碎物を含むことを特徴とする水素吸蔵合金。

$$(Mg_{1-x} R_1, M_1,) Ni_z \dots (1)$$

ただし、R1は、Yを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1つの元素、M1はMgよりも電気陰性度の大きな元素(ただし、前記R1の元素、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Zn及びNiを除く)から選ばれる少なくとも1つの元素、a、b及びzはそれぞれ0.1≤a≤0.8、0<b≤0.9、1-a-b>0、3≤z≤3.8として規定される。

【請求項2】 鋳造法または焼結法により作製され、か

$$Mg_{1-x} R_1, M_1, (Ni_{1-x} M_2)_z \dots (3)$$

ただし、R1は、Yを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1つの元素、M2はCr、Mn、Fe、Co、Cu及びZnから選ばれる少なくとも1つの元素、M1はMgよりも電気陰性度の大きな元素(ただし、前記R1の元素、前記M2の元素及びNiを除く)から選ばれる少なくとも1つの元素、a、b、x及びzはそれぞれ0.1≤a≤0.8、0<b≤0.9、1-a-b>0、0<x≤0.6、3≤z≤3.8として規定される。

【請求項4】 前記M1は、Al、Ta、V、Nb、Ga、In、Ge、Pb、Mo、Sn、Si、Re、Ag、B、C、P、Ir、Rh、Ru、Os、Pt、Au、Se及びSから選ばれる少なくとも1種の元素であることを特徴とする請求項1または3いずれか1項記載の水素吸蔵合金。

$$Mg_{1-x} R_1, T_1, (Ni_{1-x} M_3)_z \dots (5)$$

ただし、R1は、Yを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素、T1はCa、Ti、Zr及びHfから選ばれる少なくとも1種の元素、M3はCo、Mn、Fe、Al、Ga、Zn、Sn、Cu、Si及びBから選ばれる少なくとも1種の元素であり、a、b、x及びzはそれぞれ0.65≤a≤0.8、0<b≤0.3、★

$$Mg_x R_1, (Ni_{1-x} M_4)_z \dots (6)$$

ただし、R1は、Yを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素、M4はMn、Fe、V、Cr、Nb、Al、Ga、Zn、Sn、Cu、Si、P及びBから選ばれる少なくとも1種の元素であり、a、x、y及びzはそれぞれ0.2≤a≤0.35、0<x≤0.5、0≤y≤0.2、3≤z≤3.8として規定され ☆

$$Mg_x R_1, T_2, (Ni_{1-x} Co, M_4)_z \dots (7)$$

ただし、R1はYを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素、T2はCa、Ti及びZrから選ばれる少なくとも1種の元素、M4はMn、Fe、V、Cr、Nb、Al、Ga、Zn、Sn、Cu、Si、P及びBから選ばれる少なくとも1種の元素であり、a、

* つ下記一般式(2)で表される組成を有する合金インゴットか、あるいは前記合金インゴットの粉碎物を含むことを特徴とする水素吸蔵合金。

$$Mg_{1-x} R_1, (Ni_{1-x} M_2)_z \dots (2)$$

ただし、R1は、Yを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1つの元素、M2はCr、Mn、Fe、Co、Cu及びZnから選ばれる少なくとも1つの元素、a、x及びzはそれぞれ0.1≤a≤0.8、0<x≤0.9、3≤z≤3.8として規定される。

【請求項3】 鋳造法または焼結法により作製され、かつ下記一般式(3)で表される組成を有する合金インゴットか、あるいは前記合金インゴットの粉碎物を含むことを特徴とする水素吸蔵合金。

$$Mg_{1-x} R_1, (Ni_{1-x} M_3)_z \dots (4)$$

ただし、R1は、Yを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素、M3はCo、Mn、Fe、Al、Ga、Zn、Sn、Cu、Si及びBから選ばれる少なくとも1種の元素であり、a、x及びzはそれぞれ0.65≤a≤0.8、0<x≤0.6、3≤z≤3.8として規定される。

【請求項6】 鋳造法または焼結法により作製され、かつ下記一般式(5)で表される組成を有する合金インゴットか、あるいは前記合金インゴットの粉碎物を含むことを特徴とする水素吸蔵合金。

$$Mg_{1-x} R_1, (Ni_{1-x} M_4)_z \dots (6)$$

★0.65<(a+b)≤0.8、0<x≤0.6、3≤z≤3.8として規定される。

【請求項7】 鋳造法または焼結法により作製され、かつ下記一般式(6)で表される組成を有する合金インゴットか、あるいは前記合金インゴットの粉碎物を含むことを特徴とする水素吸蔵合金。

$$Mg_x R_1, (Ni_{1-x} Co, M_4)_z \dots (7)$$

☆る。

【請求項8】 鋳造法または焼結法により作製され、かつ下記一般式(7)で表される組成を有する合金インゴットか、あるいは前記合金インゴットの粉碎物を含むことを特徴とする水素吸蔵合金。

b、x、y及びzはそれぞれ0.2≤a≤0.35、0<b≤0.3、0<x≤0.5、0≤y≤0.2、3≤z≤3.8として規定される。

【請求項9】 鋳造法または焼結法により作製され、かつ下記一般式(8)で表される組成を有する合金インゴ

ットか、あるいは前記合金インゴットの粉碎物を含むことを特徴とする水素吸蔵合金。

Mg, (La_{1-x}, R_{1-y})_{1-z} Ni_z (8)

ただし、R₁は、Yを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素であり、かつLaではなく、a、b及びzはそれぞれ0.2≤a≤0.35、0.01≤b<*

Mg, (La_{1-x}, R_{1-y})_{1-z} (Ni_{1-x}, M_{3-y})_z (9)

ただし、R₁は、Yを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素であり、かつLaではなく、M₃はCo, Mn, Fe, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si及びBから選ばれる少なくとも1種の元素であり、a, b, x及びzはそれぞれ0.2≤a≤0.35、0.01≤b<0.5、0.1≤x≤0.6、3≤z≤3.8として規定される。

【請求項11】前記合金インゴットのヴィッカース硬度は700HV (kgf/mm²) 未満であることを特徴とする請求項9ないし10いずれか1項記載の水素吸蔵合金。

【請求項12】下記一般式(10)で表される組成を有する合金を含むことを特徴とする水素吸蔵合金。

Mg, R_{2-x-y} T_{1-y} (Ni_{1-x}, M_{3-y})_z (10) *

Mg, R₃, T_{1-y} (Ni_{1-x}, M_{5-y}, Co)_z (11)

ただし、R₃は、Yを含む希土類元素から選ばれる2種以上の元素であり、前記R₃のCe含有量はm重量%未満で、mは、m=125y+20 (yは前記(11)式のCo量である)で表され、T₁はCa, Ti, Zr及びHfから選ばれる少なくとも1種の元素であり、M₅はMn, Fe, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si及びBから選ばれる少なくとも1種の元素であり、a, b, x, y及びzはそれぞれ0.2≤a≤0.35、0.0≤b≤0.3、0<x≤0.6、3≤z≤3.8として規定される。

Mg, R_{1-x-y} T_{1-y} (Ni_{1-x}, M_{6-y})_z (12)

ただし、R₁は、Yを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素、T₁はCa, Ti, Zr及びHfから選ばれる少なくとも1種の元素、M₆はCo, Mn, Fe, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, B, Nb, W, Mo, V, Cr, Ta, P及びSから選ばれる少なくとも1種の元素であり、a, b, x及びzはそれぞれ0.2≤a≤0.35、0.0≤b≤0.3、0<x≤0.6、3≤z≤3.8として規定される。

【請求項16】前記主相中の面欠陥は、100nm当☆40

Mg, R_{1-x-y} T_{1-y} (Ni_{1-x}, M_{6-y})_z (13)

ただし、R₁は、Yを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素、T₁はCa, Ti, Zr及びHfから選ばれる少なくとも1種の元素、M₆はCo, Mn, Fe, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, B, Nb, W, Mo, V, Cr, Ta, P及びSから選ばれる少なくとも1種の元素であり、a, b, x及びzはそれぞれ0.2≤a≤0.35、0.0≤b≤0.3、0<x≤0.6、3≤z≤3.8として規定される。

【請求項18】前記結晶粒中の面欠陥は、100nm 50

*0.5、3≤z≤3.8として規定される。

【請求項10】 鋳造法または焼結法により作製され、かつ下記一般式(9)で表される組成を有する合金インゴットか、あるいは前記合金インゴットの粉碎物を含むことを特徴とする水素吸蔵合金。

Mg, (La_{1-x}, R_{1-y})_{1-z} (Ni_{1-x}, M_{3-y})_z (9)

※ただし、R₂は、Yを含む希土類元素から選ばれる2種以上の元素であり、前記R₂のCe含有量は20重量%未満で、T₁はCa, Ti, Zr及びHfから選ばれる少なくとも1種の元素であり、M₃はMn, Fe, Co, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si及びBから選ばれる少なくとも1種の元素であり、a, b, x及びzはそれぞれ、0<a≤0.5、0≤b≤0.3、0≤x≤0.9、3≤z≤4を示す。

【請求項13】 前記R₂を構成する希土類元素のうちひとつはLaであり、前記R₂のLa含有量は70重量%を越えることを特徴とする請求項12記載の水素吸蔵合金。

【請求項14】 下記一般式(11)で表される組成を有する合金を含むことを特徴とする水素吸蔵合金。

★≤0.3、0≤x≤0.9、0<y≤0.4、x+y≤0.9、3≤z≤4を示す。

【請求項15】 下記一般式(12)で表される組成を有し、前記一般式(12)におけるa及びzがz=-6×a+δ (δは、5-0.2≤δ≤5+0.2である)を満足する相を主相とし、かつ前記主相中の面欠陥が100nm当たり20本以下である合金を含むことを特徴とする水素吸蔵合金。

Mg, R_{1-x-y} T_{1-y} (Ni_{1-x}, M_{6-y})_z (12)

☆たり10本以下であることを特徴とする請求項15記載の水素吸蔵合金。

【請求項17】 下記一般式(13)で表される組成を有し、前記一般式(13)におけるa及びzがz=-6×a+δ (δは、5-0.2≤δ≤5+0.2である)を満足する相を主相とし、かつ面欠陥が100nm当たり20本以下である結晶粒を70容積%を越えて含有する合金を含むことを特徴とする水素吸蔵合金。

Mg, R_{1-x-y} T_{1-y} (Ni_{1-x}, M_{6-y})_z (13)

当たり10本以下であることを特徴とする請求項17記載の水素吸蔵合金。

【請求項19】 下記一般式(14)で表される組成を有し、前記一般式(14)におけるa及びzがz=-6×a+δ (δは、5-0.2≤δ≤5+0.2である)を満足する相を主相とし、かつCaCu₅型結晶構造を有する結晶相が20容積%以下で、MgCu₂型結晶構造を有する結晶相が10容積%以下である合金を含むことを特徴とする水素吸蔵合金。

Mg, R₁..., T₁, (Ni_{1-x} M_{6x}), (14)

ただし、R₁は、Yを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素、T₁はCa、Ti、Zr及びHfから選ばれる少なくとも1種の元素、M₆はCo、Mn、Fe、Al、Ga、Zn、Sn、Cu、Si、B、Nb、W、Mo、V、Cr、Ta、P及びSから選ばれる少なくとも1種の元素であり、a、b、x及びzはそれぞれ0.2≤a≤0.35、0≤b≤0.3、0<x≤0.6、3≤z≤3.8として規定される。

【請求項20】前記R₁はCeを含む2種以上の希土*

R₁..., Mg, T₂, (Ni_{1-x} M_{7x}), (15)

ただし、R₁はイットリウムを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素、T₂はCa、Ti、Zrから選ばれた少なくとも1つの元素、M₇はCo、Mn、Fe、V、Cr、Nb、Al、Ga、Zn、Sn、Cu、Si、P、Bから選ばれる少なくとも1つの元素であり、a、b、x、zはそれぞれ0<a≤0.6、0≤b≤0.5、0≤x≤0.9、2.5≤z≤4.5とし※

R₄..., Mg, M₈, (Ni_{1-x} M_{9x}), (16)

ただし、R₄はイットリウムを含む希土類元素およびCaから選ばれる少なくとも1つの元素、M₈はMgより電気陰性度の大きな元素（ただし、R₄、Ni、M₉を除く）、M₉はCo、Mn、Fe、V、Cr、Nb、Al、Ga、Zn、Sn、Cu、Si、P、Bから選ばれる少なくとも1つの元素であり、a、b、x、zはそれぞれ0<a≤0.6、0≤b≤0.5、0≤x≤0.9、2.5≤z≤4.5を示す。

【請求項23】A₂B₃サブセルとAB₃サブセルとの積層構造からなり（但し、Aは25°Cにおける水素1モルに対する水素化物の生成熱ΔH（kJ/mol）が20kJ/molより小さい1種類以上の元素、Bは前記生成熱ΔH（kJ/mol）が20kJ/mol以上の1種類以上の元素を示す）、かつ前記A₂B₃サブセル数に対する前記A₂B₃サブセル数の比Xが0.5<X<1であるユニットセルからなる結晶相を含むことを特徴とする水素吸蔵合金。

【請求項24】前記A₂B₃サブセルはLaves構造を有し、前記AB₃サブセルはCaCu₅型であることを特徴とする請求項23記載の水素吸蔵合金。

【請求項25】前記ユニットセルは、n[L₁C₁C₂]（但し、L₁はA₂B₃サブセル、C₁はAB₃サブセル、nは整数を示す）で表される積層構造を有することを特徴とする請求項23ないし24いずれか1項記載の水素吸蔵合金。

【請求項26】前記AはYを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1つの元素及びMgを含み、前記BはNiを含むことを特徴とする請求項23～25いずれか1項記載の水素吸蔵合金。

【請求項27】請求項1～26のうちのいずれか1項記載の水素吸蔵合金を含有する負極を備えたことを特徴

*類元素からなり、前記R₁中のCe含有量は20重量%未満であることを特徴とする請求項15、17または19いずれか1項記載の水素吸蔵合金。

【請求項21】下記一般式（15）で表され、かつ主相がCe、Ni_{1-x}型、CeNi_{1-x}型、Gd、Co_{1-x}型、PuNi_{1-x}型のいずれかの結晶構造もしくは類似の結晶構造を有する相から選ばれる少なくとも1つの相である合金を含むことを特徴とする水素吸蔵合金。

※て規定される。

【請求項22】下記一般式（16）で表され、かつCuK_α線を用いたX線回折パターンにおける2θ=8～13°の範囲に現れる最強ビークの強度（I₁）と、全ビークの最強線ビークの強度（I₂）との強度比（I₁/I₂）が0.15未満である合金を含むことを特徴とする水素吸蔵合金。

とする二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水素吸蔵合金及びこの水素吸蔵合金を含む負極を備えた二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】水素吸蔵合金は、安全に、かつ容易にエネルギー源としての水素を貯蔵できる合金であり、新しいエネルギー変換及び貯蔵材料として非常に注目されている。機能性新素材としての水素吸蔵合金の応用分野は、水素の貯蔵・輸送、熱の貯蔵・輸送、熱-機械エネルギーの変換、水素の分離・精製、水素同位体の分離、水素を活物質とした電池、合成化学における触媒、温度センサなどの広範囲に亘って提案されている。

【0003】さらに、近年は水素吸蔵合金を負極材料に用いるニッケル-水素二次電池が、高容量であること、過充電・過放電に強いこと、高率充放電が可能であること、クリーンであること、ニッケル-カドミウム電池と互換性があることなどの特徴を有するため、次世代の民生用電池として非常に注目され、その応用、実用化が現在、活発に行われている。このように水素吸蔵合金は、その物理的・化学的性質を利用して様々な応用の可能性を秘めており、今後の産業におけるキー材料の一つに数えることができる。

【0004】水素を吸蔵する金属としては、水素と発熱的に反応する、つまり水素と安定な化合物を形成し得る金属元素（例えばPd、Ti、Zr、V、そのほか希土類金属元素、アルカリ土類元素等）を単体で用いる場合と、これらの金属元素を他の金属と合金化して用いる場合とがある。

【0005】合金化の一つの利点は、金属-水素間の結合力を適度に弱めて吸蔵反応のみでなく、脱離(放出)反応も比較的容易に行えるようにすることである。二つ目の利点は、反応に必要な水素ガス圧(平衡圧: ブラト-圧)の大きさ、平衡領域(ブラト-領域)の広さ、水素を吸蔵していく過程での平衡圧の変化(平坦性)などの吸蔵・放出特性を改善できることである。三つ目の利点は、化学的・物理的な安定性が高められることである。

【0006】ところで、従来の水素吸蔵合金の組成としては、(1) 希土類系(例えば LaNi_3 、 MmNi_3 等)、(2) ラーベス系(例えば ZrV_2 、 ZrMn_2 等)、(3) チタン系(例えば TiNi 、 TiFe 等)、(4) マグネシウム系(例えば Mg_2Ni 、 MgNi_2 等)、(5) その他(例えばクラスター合金等)に大別することができる。

【0007】これらのうち、電極用材料としては(1)の希土類系水素吸蔵合金が実用化されている。しかしながら、この電極を備えたアルカリ二次電池の放電容量は理論容量の80%以上に達しており、これ以上の高容量化には限界がある。

【0008】ところで、(1)の希土類-Ni系金属間化合物は、 AB_3 型以外にも多数存在する。Mat. Res. Bull., 11, (1976) 1241には、希土類元素を AB_3 型よりも多量に含む金属間化合物が AB_2 型よりも常温付近で多量の水素を吸蔵することが開示されている。また、希土類-Ni系合金にマグネシウムを置換した組成のマグネシウム-希土類系合金が多量の水素ガスを吸蔵することが報告されている(例えば、大角泰章、ソーダと塩素、34, 447 (1983))。

【0009】このような組成の合金のうち、例えば $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_3$ 系合金には、水素との安定性が高いために水素の放出速度が非常に小さいという問題点があることがJ. Less-Common Met., 73, 339 (1980)においてH. Oesterreichらによって指摘されている。また、K. Kadirらは、日本金属学会第120回春季大会講演概要、P. 289 (1997)において、 PuNi_3 型で、組成が Mg_2LaNi_3 の水素吸蔵合金の報告を行っている。

【0010】しかしながら、以上に説明したような組成のマグネシウム-希土類系合金は気相中の水素吸蔵量は多いものの、この合金を含む電極は常温時にアルカリ電解液中でほとんど機能しないという問題点を有する。

【0011】また、特開昭62-271348号公報および特開昭62-271349号公報には、 $\text{Mm}_{1-x}\text{A}_x\text{Ni}_3\text{Co}_b\text{M}_z$ で表される水素吸蔵合金を含む水素吸蔵電極、 $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Ni}_3\text{Co}_b\text{M}_z$ で表される水素吸蔵合金を含む水素吸蔵電極がそれぞれ開示されている。

【0012】しかしながら、これら水素吸蔵電極を備えた金属酸化物・水素二次電池は、放電容量が低く、サイクル寿命が短いという問題点がある。

【0013】また、再公表特許公報WO97/03213号には、組成が一般式(i): $(\text{R}_{1-x}\text{L}_x)(\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y)_z$ で表され、特定の逆位相境界を有し、かつ結晶構造が LaNi_3 型単相で示される水素吸蔵合金を含む水素吸蔵電極が開示されている。この水素吸蔵合金は、前記一般式(i)で表される組成を有する合金の浴湯を、表面に凹凸を有し、前記凹凸の平均最大高さが30~150μmのロール上に、過冷度50~500°C、冷却速度1000~10000°C/秒の冷却条件で、0.1~2.0mmの厚さに均一に凝固させた後、熱処理を施すことにより製造される。また、この製造条件を外れると、得られた合金は、 LaNi_3 型構造の結晶粒と CeNi_3 型の結晶粒の2相からなり、 LaNi_3 型単相構造が得られないことが記載されている。

【0014】しかしながら、組成が前述した一般式(i)で表され、特定の逆位相境界を有し、かつ結晶構造が LaNi_3 型単相で示される水素吸蔵合金を含む負極を備えた金属酸化物・水素二次電池は、放電容量及びサイクル寿命ともに満足できるものではないという問題点がある。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、マグネシウム-希土類系水素吸蔵合金の水素との安定性が高すぎるために水素を放出し難いという問題点を改善し、大きな放電容量を有する水素吸蔵電極を容易に実現可能な水素吸蔵合金を提供しようとするものである。

【0016】また、本発明は、水素の吸蔵・放出特性を改善した水素吸蔵合金を提供しようとするものである。

【0017】さらに、本発明は、前記水素吸蔵合金を含む負極を備え、高容量で、充放電サイクル寿命が優れた二次電池を提供しようとするものである。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、鋳造法または焼結法により作製され、かつ下記一般式(1)で表される組成を有する合金インゴットか、あるいは前記合金インゴットの粉碎物を含むことを特徴とする水素吸蔵合金が提供される。

【0019】

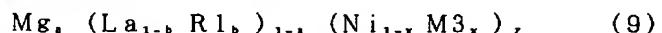
$(\text{Mg}_{1-x}\text{R}_1\text{M}_1)_z\text{Ni}_2 \dots (1)$

ただし、 R_1 は、Yを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1つの元素、 M_1 は Mg よりも電気陰性度の大きな元素(ただし、前記 R_1 の元素、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Cu 、 Zn 及び Ni を除く)から選ばれる少なくとも1つの元素、 a 、 b 及び z はそれぞれ $0.1 \leq a \leq 0.8$ 、 $0 < b \leq 0.9$ 、 $1 - a - b > 0$ 、 $3 \leq z \leq 3.8$ として規定される。

【0020】本発明によれば、鋳造法または焼結法によ

0. 5, 3 ≤ z ≤ 3. 8として規定される。

【0034】本発明によれば、鋳造法または焼結法により作製され、かつ下記一般式(9)で表される組成を有する合金インゴットか、あるいは前記合金インゴットの*



ただし、R1は、Yを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素であり、かつLaではなく、M3はC、Mn、Fe、Al、Ga、Zn、Sn、Cu、Si及びBから選ばれる少なくとも1種の元素であり、a、b、x及びzはそれぞれ0. 2 ≤ a ≤ 0. 35, 0. 0 10 1 ≤ b < 0. 5, 0. 1 ≤ x ≤ 0. 6, 3 ≤ z ≤ 3. 8として規定される。

【0036】本発明によれば、下記一般式(10)で表される組成を有する合金を含むことを特徴とする水素吸蔵合金が提供される。

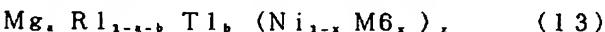
【0037】



ただし、R3は、Yを含む希土類元素から選ばれる2種以上の元素であり、前記R3のCe含有量はm重量%未満で、mは、m = 125y + 20 (yは前記(11)式のCo量である)で表され、T1はCa、Ti、Zr及びHfから選ばれる少なくとも1種の元素であり、M5はMn、Fe、Al、Ga、Zn、Sn、Cu、Si及びBから選ばれる少なくとも1種の元素であり、a、b、x、y及びzはそれぞれ、0 < a ≤ 0. 5, 0 ≤ b ≤ 0. 3, 0 ≤ x ≤ 0. 3, 0 ≤ y ≤ 0. 4, x + y ≤ 12

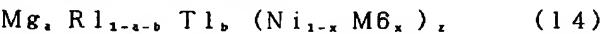


ただし、R1は、Yを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素、T1はCa、Ti、Zr及びHfから選ばれる少なくとも1種の元素、M6はCo、Mn、Fe、Al、Ga、Zn、Sn、Cu、Si、B、Nb、W、Mo、V、Cr、Ta、P及びSから選ばれる少なくとも1種の元素であり、a、b、x及びzはそれぞれ0. 2 ≤ a ≤ 0. 35, 0 ≤ b ≤ 0. 3, 0 < x ≤ 0. 6, 3 ≤ z ≤ 3. 8として規定される。☆



ただし、R1は、Yを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素、T1はCa、Ti、Zr及びHfから選ばれる少なくとも1種の元素、M6はCo、Mn、Fe、Al、Ga、Zn、Sn、Cu、Si、B、Nb、W、Mo、V、Cr、Ta、P及びSから選ばれる少なくとも1種の元素であり、a、b、x及びzはそれぞれ0. 2 ≤ a ≤ 0. 35, 0 ≤ b ≤ 0. 3, 0 < x ≤ 0. 6, 3 ≤ z ≤ 3. 8として規定される。

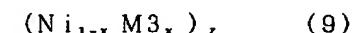
【0044】本発明によれば、下記一般式(14)で表◆



ただし、R1は、Yを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素、T1はCa、Ti、Zr及びHfから選ばれる少なくとも1種の元素、M6はCo、Mn、

* 粉碎物を含むことを特徴とする水素吸蔵合金が提供される。

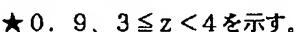
【0035】



※ただし、R2は、Yを含む希土類元素から選ばれる2種以上の元素であり、前記R2のCe含有量は20重量%未満で、T1はCa、Ti、Zr及びHfから選ばれる少なくとも1種の元素であり、M3はMn、Fe、Co、Al、Ga、Zn、Sn、Cu、Si及びBから選ばれる少なくとも1種の元素であり、a、b、x及びzはそれぞれ、0 < a ≤ 0. 5, 0 ≤ b ≤ 0. 3, 0 ≤ x ≤ 0. 9, 3 ≤ z < 4を示す。

【0038】本発明によれば、下記一般式(11)で表される組成を有する合金を含むことを特徴とする水素吸蔵合金が提供される。

【0039】



★ 0. 9, 3 ≤ z < 4を示す。

20 【0040】本発明によれば、下記一般式(12)で表される組成を有し、前記一般式(12)におけるa及びzがz = -6 × a + δ (δは、5 - 0. 2 ≤ δ ≤ 5 + 0. 2である)を満足する相を主相とし、かつ前記主中の面欠陥が100nm当たり20本以下である合金を含むことを特徴とする水素吸蔵合金が提供される。

【0041】



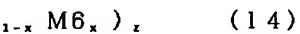
☆ 【0042】本発明によれば、下記一般式(13)で表される組成を有し、前記一般式(13)におけるa及びzがz = -6 × a + δ (δは、5 - 0. 2 ≤ δ ≤ 5 + 0. 2である)を満足する相を主相とし、かつ面欠陥が100nm当たり20本以下である結晶粒を70容積%を越えて含有する合金を含むことを特徴とする水素吸蔵合金が提供される。

【0043】



◆される組成を有し、前記一般式(14)におけるa及びzがz = -6 × a + δ (δは、5 - 0. 2 ≤ δ ≤ 5 + 0. 2である)を満足する相を主相とし、かつCaCu₃型結晶構造を有する結晶相が20容積%以下で、MgCu₂型結晶構造を有する結晶相が10容積%以下である合金を含むことを特徴とする水素吸蔵合金が提供される。

【0045】

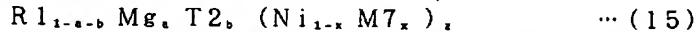


Fe、Al、Ga、Zn、Sn、Cu、Si、B、Nb、W、Mo、V、Cr、Ta、P及びSから選ばれる少なくとも1種の元素であり、a、b、x及びzはそれ

50 少なくとも1種の元素であり、a、b、x及びzはそれ

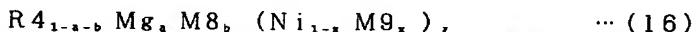
それ0.2≤a≤0.35, 0≤b≤0.3, 0<x≤0.6, 3≤z≤3.8として規定される。

【0046】本発明によれば、下記一般式(15)で表され、かつ主相がCe, Ni, 型、CeNi, 型、Gd, Co, 型、PuNi, 型のいずれかの結晶構造もしく*



ただし、R1はイットリウムを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素、T2はCa, Ti, Zrから選ばれた少なくとも1つの元素、M7はCo, Mn, Fe, V, Cr, Nb, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, P, Bから選ばれる少なくとも1つの元素であり、a, b, x, zはそれぞれ0<a≤0.6, 0≤b≤0.5, 0≤x≤0.9, 2.5≤z≤4.5として規定される。

※

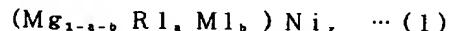


ただし、R4はイットリウムを含む希土類元素およびCaから選ばれる少なくとも1つの元素、M8はMgよりも電気陰性度の大きな元素(ただし、R4, Ni, M9を除く)、M9はCo, Mn, Fe, V, Cr, Nb, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, P, Bから選ばれる少なくとも1つの元素であり、a, b, x, zはそれぞれ0<a≤0.6, 0≤b≤0.5, 0≤x≤0.9, 2.5≤z≤4.5を示す。

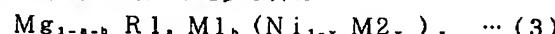
【0050】本発明によれば、A, B, サブセルとAB, サブセルとの積層構造からなり(但し、Aは25°Cにおける水素1モルに対する水素化物の生成熱△H(kJ/mol)が20kJ/molより小さい1種類以上の元素、Bは前記生成熱△H(kJ/mol)が20kJ/mol以上1種類以上の元素を示す)、かつ前記AB, サブセル数に対する前記A, B, サブセル数の比Xが0.5<X<1であるユニットセルからなる結晶相を含むことを特徴とする水素吸蔵合金が提供される。

【0051】また、本発明によれば、鋳造法または焼結法により作製され、かつ下記一般式(1)で表される組成を有する合金インゴットの粉碎物を含む水素吸蔵合金粒子を含有する負極を備えたことを特徴とする二次電池が提供される。

【0052】



ただし、R1は、Yを含む希土類元素から選ばれる少な★40



ただし、R1は、Yを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1つの元素、M2はCr, Mn, Fe, Co, Cu及びZnから選ばれる少なくとも1つの元素、M1はMgよりも電気陰性度の大きな元素(ただし、前記R1の元素、前記M2の元素及びNiを除く)から選ばれる少なくとも1つの元素、a, b, x及びzはそれぞれ0.1≤a≤0.8, 0<b≤0.9, 1-a-b>0, 0<x≤0.9, 3≤z≤3.8として規定される。

*は類似の結晶構造を有する相から選ばれる少なくとも1つの相である合金を含むことを特徴とする水素吸蔵合金が提供される。

【0047】

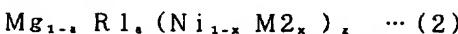
※【0048】本発明によれば、下記一般式(16)で表され、かつCuK α 線を用いたX線回折パターンにおける $2\theta = 8 \sim 13^\circ$ の範囲に現れる最強ピークの強度(I₁)と、全ピークの最強線ピークの強度(I₂)との強度比(I₁/I₂)が0.15未満である合金を含むことを特徴とする水素吸蔵合金が提供される。

【0049】

★くとも1つの元素、M1はMgよりも電気陰性度の大きな元素(ただし、前記R1の元素、Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn及びNiを除く)から選ばれる少なくとも1つの元素、a, b及びzはそれぞれ0.1≤a≤0.8, 0<b≤0.9, 1-a-b>0, 3≤z≤3.8として規定される。

【0053】本発明によれば、鋳造法または焼結法により作製され、かつ下記一般式(2)で表される組成を有する合金インゴットの粉碎物を含む水素吸蔵合金粒子を含有する負極を備えたことを特徴とする二次電池が提供される。

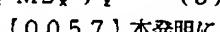
【0054】



ただし、R1は、Yを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1つの元素、M2はCr, Mn, Fe, Co, Cu及びZnから選ばれる少なくとも1つの元素、a, x及びzはそれぞれ0.1≤a≤0.8, 0<x≤0.9, 3≤z≤3.8として規定される。

【0055】本発明によれば、鋳造法または焼結法により作製され、かつ下記一般式(3)で表される組成を有する合金インゴットの粉碎物を含む水素吸蔵合金粒子を含有する負極を備えたことを特徴とする二次電池が提供される。

【0056】



【0057】本発明によれば、鋳造法または焼結法により作製され、かつ下記一般式(4)で表される組成を有する合金インゴットの粉碎物を含む水素吸蔵合金粒子を含有する負極を備えたことを特徴とする二次電池が提供される。

【0058】



ただし、R1は、Yを含む希土類元素から選ばれる少な★40くとも1種の元素、M3はCo, Mn, Fe, Al, G

a, Zn, Sn, Cu, Si及びBから選ばれる少なくとも1種の元素であり、a, x及びzはそれぞれ0. 6 $5 \leq a \leq 0. 8$, $0 < x \leq 0. 6$, $3 \leq z \leq 3. 8$ として規定される。

【0059】本発明によれば、鋳造法または焼結法によ*

$Mg_{1-x} R1_x T1_x (Ni_{1-x} M3_x)_z$ (5)

ただし、R1は、Yを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素、T1はCa、Ti、Zr及びHfから選ばれる少なくとも1種の元素、M3はCo、Mn、Fe、Al、Ga、Zn、Sn、Cu、Si及びBから選ばれる少なくとも1種の元素であり、a、b、x及びzはそれぞれ0. 65 $\leq a < 0. 8$, $0 < b \leq 0. 3$, $0. 65 < (a+b) \leq 0. 8$, $0 < x \leq 0. 6$, $3 \leq z \leq 3. 8$ として規定される。

ただし、R1は、Yを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素、M4はMn、Fe、V、Cr、Nb、Al、Ga、Zn、Sn、Cu、Si、P及びBから選ばれる少なくとも1種の元素であり、a、x、y及びzはそれぞれ0. 2 $\leq a \leq 0. 35$, $0 < x \leq 0. 5$, $0 \leq y \leq 0. 2$, $3 \leq z \leq 3. 8$ として規定される。

ただし、R1はYを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素、T2はCa、Ti及びZrから選ばれる少なくとも1種の元素、M4はMn、Fe、V、Cr、Nb、Al、Ga、Zn、Sn、Cu、Si、P及びBから選ばれる少なくとも1種の元素であり、a、b、x、y及びzはそれぞれ0. 2 $\leq a \leq 0. 35$, $0 < b \leq 0. 3$, $0 < x \leq 0. 5$, $0 \leq y \leq 0. 2$, $3 \leq z \leq 3. 8$ として規定される。

【0065】本発明によれば、鋳造法または焼結法により作製され、かつ下記一般式(8)で表される組成を有する合金インゴットの粉碎物を含む水素吸蔵合金粒子を含有する負極を備えたことを特徴とする二次電池が提供される。

$Mg_x (La_{1-b} R1_b)_{1-x} (Ni_{1-x} M3_x)_z$ (9)

ただし、R1は、Yを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素であり、かつLaではなく、M3はCo、Mn、Fe、Al、Ga、Zn、Sn、Cu、Si及びBから選ばれる少なくとも1種の元素であり、a、b、x及びzはそれぞれ0. 2 $\leq a \leq 0. 35$, $0. 01 \leq b < 0. 5$, $1 \leq x \leq 0. 6$, $3 \leq z \leq 3. 8$ として規定される。

【0069】本発明によれば、下記一般式(10)で表される組成を有する合金を含む水素吸蔵合金を含有する負極を備えたことを特徴とする二次電池が提供される。

【0070】

$Mg_x R2_{1-x} T1_b (Ni_{1-x} M3_x)_z$ (10) ◆

$Mg_x R3_{1-x} T1_b (Ni_{1-x} M5_x C0_y)_z$ (11)

ただし、R3は、Yを含む希土類元素から選ばれる2種

*り作製され、かつ下記一般式(5)で表される組成を有する合金インゴットの粉碎物を含む水素吸蔵合金粒子を含有する負極を備えたことを特徴とする二次電池が提供される。

【0060】

$\ast z \leq 3. 8$ として規定される。

【0061】本発明によれば、鋳造法または焼結法により作製され、かつ下記一般式(6)で表される組成を有する合金インゴットの粉碎物を含む水素吸蔵合金粒子を含有する負極を備えたことを特徴とする二次電池が提供される。

【0062】

$Mg_x R1_{1-x} (Ni_{1-x} Co_x M4_y)_z$ (6)

★【0063】本発明によれば、鋳造法または焼結法により作製され、かつ下記一般式(7)で表される組成を有する合金インゴットの粉碎物を含む水素吸蔵合金粒子を含有する負極を備えたことを特徴とする二次電池が提供される。

【0064】

★

$Mg_x R1_{1-x} T2_x (Ni_{1-x} Co_x M4_y)_z$ (7)

★【0066】

$Mg_x (La_{1-b} R1_b)_{1-x} Ni_z$ (8)

ただし、R1は、Yを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素であり、かつLaではなく、a、b及びzはそれぞれ0. 2 $\leq a \leq 0. 35$, $0. 01 \leq b < 0. 5$, $3 \leq z \leq 3. 8$ として規定される。

【0067】本発明によれば、鋳造法または焼結法により作製され、かつ下記一般式(9)で表される組成を有する合金インゴットの粉碎物を含む水素吸蔵合金粒子を含有する負極を備えたことを特徴とする二次電池が提供される。

【0068】

★

◆ただし、R2は、Yを含む希土類元素から選ばれる2種以上の元素であり、前記R2のCe含有量は20重量%未満で、T1はCa、Ti、Zr及びHfから選ばれる少なくとも1種の元素であり、M3はMn、Fe、Co、Al、Ga、Zn、Sn、Cu、Si及びBから選ばれる少なくとも1種の元素であり、a、b、x及びzはそれぞれ、 $0 < a \leq 0. 5$, $0 \leq b \leq 0. 3$, $0 \leq x \leq 0. 9$, $3 \leq z < 4$ を示す。

【0071】本発明によれば、下記一般式(11)で表される組成を有する合金を含む水素吸蔵合金を含有する負極を備えたことを特徴とする二次電池が提供される。

【0072】

$Mg_x R3_{1-x} T1_b (Ni_{1-x} M5_x C0_y)_z$ (11)

50 以上元素であり、前記R3のCe含有量はm重量%未

満で、mは、 $m = 125y + 20$ (yは前記(11)式のCo量である)で表され、T1はCa、Ti、Zr及びHfから選ばれる少なくとも1種の元素であり、M5はMn、Fe、Al、Ga、Zn、Sn、Cu、Si及びBから選ばれる少なくとも1種の元素であり、a、b、x、y及びzはそれぞれ、 $0 < a \leq 0.5$ 、 $0 \leq b \leq 0.3$ 、 $0 \leq x \leq 0.9$ 、 $0 < y \leq 0.4$ 、 $x + y \leq 0.9$ 、 $3 \leq z < 4$ を示す。

$Mg, R_{1-x} T_{1-y} (Ni_{1-x} M_{6x})_z$ (12)

ただし、R1は、Yを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素、T1はCa、Ti、Zr及びHfから選ばれる少なくとも1種の元素、M6はCo、Mn、Fe、Al、Ga、Zn、Sn、Cu、Si、B、Nb、W、Mo、V、Cr、Ta、P及びSから選ばれる少なくとも1種の元素であり、a、b、x及びzはそれぞれ $0.2 \leq a \leq 0.35$ 、 $0 \leq b \leq 0.3$ 、 $0 < x \leq 0.6$ 、 $3 \leq z \leq 3.8$ として規定される。

$Mg, R_{1-x} T_{1-y} (Ni_{1-x} M_{6x})_z$ (13)

ただし、R1は、Yを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素、T1はCa、Ti、Zr及びHfから選ばれる少なくとも1種の元素、M6はCo、Mn、Fe、Al、Ga、Zn、Sn、Cu、Si、B、Nb、W、Mo、V、Cr、Ta、P及びSから選ばれる少なくとも1種の元素であり、a、b、x及びzはそれぞれ $0.2 \leq a \leq 0.35$ 、 $0 \leq b \leq 0.3$ 、 $0 < x \leq 0.6$ 、 $3 \leq z \leq 3.8$ として規定される。

【0077】本発明によれば、下記一般式(14)で表★

$Mg, R_{1-x} T_{1-y} (Ni_{1-x} M_{6x})_z$ (14)

ただし、R1は、Yを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素、T1はCa、Ti、Zr及びHfから選ばれる少なくとも1種の元素、M6はCo、Mn、Fe、Al、Ga、Zn、Sn、Cu、Si、B、Nb、W、Mo、V、Cr、Ta、P及びSから選ばれる少なくとも1種の元素であり、a、b、x及びzはそれぞれ $0.2 \leq a \leq 0.35$ 、 $0 \leq b \leq 0.3$ 、 $0 < x \leq 0.6$ 、 $3 \leq z \leq 3.8$ として規定される。☆

$R_{1-x} Mg, T_{2-y} (Ni_{1-x} M_{7x})_z$ (15)

ただし、R1はイットリウムを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素、T2はCa、Ti、Zrから選ばれた少なくとも1つの元素、M7はCo、Mn、Fe、V、Cr、Nb、Al、Ga、Zn、Sn、Cu、Si、P、Bから選ばれる少なくとも1つの元素であり、a、b、x、zはそれぞれ $0 < a \leq 0.6$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \leq x \leq 0.9$ 、 $2.5 \leq z < 4.5$ として規定される。◆

$R_{4-x} Mg, M_{8-y} (Ni_{1-x} M_{9x})_z$ (16)

ただし、R4はイットリウムを含む希土類元素およびCaから選ばれる少なくとも1つの元素、M8はMgより電気陰性度の大きな元素(ただし、R4、Ni、M9を除く)、M9はCo、Mn、Fe、V、Cr、Nb、A

*【0073】本発明によれば、下記一般式(12)で表される組成を有し、前記一般式(12)におけるa及びzが $z = -6 \times a + \delta$ (δ は、 $5 - 0.2 \leq \delta \leq 5 + 0.2$ である)を満足する相を主相とし、かつ前記主相中の面欠陥が 100nm 当たり20本以下である合金を含む水素吸蔵合金を含有する負極を備えたことを特徴とする二次電池が提供される。

*【0074】

10※【0075】本発明によれば、下記一般式(13)で表される組成を有し、前記一般式(13)におけるa及びzが $z = -6 \times a + \delta$ (δ は、 $5 - 0.2 \leq \delta \leq 5 + 0.2$ である)を満足する相を主相とし、かつ面欠陥が 100nm 当たり20本以下である結晶粒を70容積%を越えて含有する合金を含む水素吸蔵合金を含有する負極を備えたことを特徴とする二次電池が提供される。

【0076】

20★される組成を有し、前記一般式(14)におけるa及びzが $z = -6 \times a + \delta$ (δ は、 $5 - 0.2 \leq \delta \leq 5 + 0.2$ である)を満足する相を主相とし、かつCaCu₃型結晶構造を有する結晶相が20容積%以下で、MgCu₃型結晶構造を有する結晶相が10容積%以下である合金を含む水素吸蔵合金を含有する負極を備えたことを特徴とする二次電池が提供される。

【0078】

★【0079】本発明によれば、下記一般式(15)で表され、かつ主相がCe₂Ni₃型、CeNi₃型、Gd₂Co₃型、PuNi₃型のいずれかの結晶構造もしくは類似の結晶構造を有する相から選ばれる少なくとも1つの相である合金を含む水素吸蔵合金を含有する負極を備えたことを特徴とする二次電池が提供される。

【0080】

◆【0081】本発明によれば、下記一般式(16)で表され、かつCuK α 線を用いたX線回折パターンにおける $2\theta = 8 \sim 13^\circ$ の範囲に現れる最強ピークの強度(I₁)と、全ピークの最強線ピークの強度(I₂)との強度比(I₁/I₂)が0.15未満である合金を含む水素吸蔵合金を含有する負極を備えたことを特徴とする二次電池が提供される。

◆【0082】

1, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, P, Bから選ばれる少なくとも1つの元素であり、a、b、x、zはそれぞれ $0 < a \leq 0.6$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \leq x \leq 0.9$ 、 $2.5 \leq z < 4.5$ を示す。

【0083】本発明によれば、A₁B₁サブセルとAB₁サブセルとの積層構造からなり（但し、A₁は25°Cにおける水素1モルに対する水素化物の生成熱△H（kJ/mol）が20kJ/molより小さい1種類以上の元素、B₁は前記生成熱△H（kJ/mol）が20kJ/mol以上の1種類以上の元素を示す）、かつ前記A₁B₁サブセル数に対する前記A₁B₁サブセル数の比Xが0.5<X<1であるユニットセルからなる結晶相を含む水素吸蔵合金を含有する負極を備えたことを特徴とする二次電池が提供される。

【0084】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係わる14種類の水素吸蔵合金について説明する。

【0085】(A) 第1の水素吸蔵合金

この水素吸蔵合金は、鋳造法または焼結法により作製され、かつ下記一般式(1)で表される組成を有する合金インゴットか、あるいは前記合金インゴットの粉碎物を含む。

【0086】

(Mg_{1-a-b} R₁ M₁) Ni_z … (1)

ただし、R₁は、Yを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1つの元素、M₁はMgよりも電気陰性度の大きな元素（ただし、前記R₁の元素、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Zn及びNiを除く）から選ばれる少なくとも1つの元素、a、b及びzはそれぞれ0.1≤a≤0.8、0<b≤0.9、1-a-b>0、3≤z≤3.8として規定される。

【0087】前述した元素R₁は、水素吸蔵合金の低コスト化を図る観点から、La、Ce、Pr、Nd及びYから選ばれる少なくとも1種の元素であることが好ましい。中でも、希土類元素の混合物であるミッショメタルが好ましい。前記ミッショメタルとしては、La、Ce、Pr及びNdの含有量が99重量%以上の合金が望ましい。具体的には、Ce含有量が50重量%以上で、La含有量が30重量%以下であるCeリッチなミッショメタル(Mm)、La含有量が前記Mmに比べて多いLaリッチなミッショメタル(Lm)を挙げることができる。

【0088】Mg成分中のR₁の置換量(a)を前記範囲に規定するのは次のような理由によるものである。前記置換量(a)を0.1未満にすると、合金の水素吸蔵速度を高めることができることが困難になる恐れがある。一方、前記置換量(a)が0.8を越えると、合金の有効水素吸蔵量を改善することが困難になる恐れがあり、Mg系合金本来の特性が損なわれる恐れがある。前記置換量(a)のうち、より好ましい範囲は0.35≤a≤0.8である。

【0089】前述したM₁としては、例えば、A₁:1.5、Ta:1.5、V:1.6、Nb:1.6、Ga:1.6、In:1.7、Ge:1.8、Pb:1.

8、Mo:1.8、Sn:1.8、Si:1.8、Re:1.9、Ag:1.9、B:2.0、C:2.5、P:2.1、Ir:2.2、Rh:2.2、Ru:2.2、Os:2.2、Pt:2.2、Au:2.4、Se:2.4、S:2.5を挙げることができる。M₁は、これらの元素から選ばれる1種または2種以上を用いることができる。各元素における：の後の数値は、ボーリングの値を用いたときの金属の電気陰性度を示す。なお、Mgのボーリングの値を用いたときの電気陰性度は、1.2である。

【0090】Mgを前述したM₁で前述した量(0<b≤0.9)置換することによって、合金の水素平衡圧を高めることができる。その結果、前記合金を含む負極を備えたアルカリ二次電池は、作動電圧を向上することができるため、放電容量及びサイクル寿命を向上することができる。

【0091】また、このような合金は、水素吸蔵・放出速度を向上することができる。これは、次のようなメカニズムによるものと推測される。すなわち、一般に、多くの単体金属の水素化物においては金属-水素間の電気陰性度の差が大きいほど結合力が大きいという相関が成り立つ。Mgの成分を異種元素で置換することにより合金-水素間の結合力がどのように変化するのかを電気陰性度の観点から考えると、水素との電気陰性度の差が大きいほど金属-水素間の結合中のイオン結合性が強くなり、結合がより強く、吸蔵された水素がより安定になると考えられる。従って、M₁をMgよりも電気陰性度の大きな元素にすることによって、水素吸蔵合金と水素との電気陰性度の差を小さくすることができるため、合金の結晶格子内の水素を不安定化させることができるものと推測される。その結果、水素吸蔵合金の吸蔵・放出特性を向上することができる。

【0092】特に、前記M₁成分としてA₁、あるいはAg、もしくは両者を用いることによって、水素吸蔵合金の結晶格子を広げることができるために、より吸蔵・放出特性を向上することができる。

【0093】また、Mg成分中のM₁の置換量bが0.9を越えると、水素吸蔵合金の結晶構造が著しく変化し、Mg系合金本来の特性が損なわれる恐れがある。そのうえ、このような水素吸蔵合金は吸蔵時の触媒活性が著しく低くなる恐れがある。前記置換量bのより好ましい範囲は、0.1≤b≤0.8である。

【0094】前記合金におけるNi成分の含有量(z)を前記範囲に規定するのは次のような理由によるものである。前記含有量(z)を3.0未満にすると、合金内の水素が非常に安定化するため、合金の水素放出量が減少する。一方、前記含有量(z)が3.8を越えると、合金の水素サイトが減少して水素吸蔵量が低減する恐れがある。前記含有量(z)のより好ましい範囲は、3.0≤z≤3.6の範囲である。

【0095】また、この第1の水素吸蔵合金には、C, N, O, F等の元素が不純物としてこの合金の特性を阻害しない範囲で含まれていても良い。なお、これらの不純物の含有量は、おのおの1wt%以下の範囲であることが好ましい。

【0096】この第1の水素吸蔵合金は、鋳造法か、あるいは焼結法により作製される。以下にこれらの方針について説明する。

【0097】(鋳造法)

(a) 各元素を秤量し、不活性ガス、例えばアルゴン雰囲気中で高周波誘導溶解させ、金型等に鋳造することにより目的組成の合金インゴットを得る。

【0098】(b) R₁系、R₂ Ni₁系、R₂ Ni₂系、R₂ Ni₃系などの母合金を高周波誘導溶解により作製する。得られた各母合金を目的組成になるように秤量して高周波誘導溶解し、金型等に鋳造することにより目的組成の合金インゴットを得る。

【0099】(焼結法)

(a) 各元素を秤量し、不活性ガス、例えばアルゴン雰囲気中で焼結後、融点付近で熱処理することにより目的組成の合金インゴットを得る。

【0100】(b) R₁系、R₂ Ni₁系、R₂ Ni₂系、R₂ Ni₃系のよう比較的融点の高い母合金と、Mg, Ni系、Mg Ni₁系などの母合金を高周波誘導溶解により作製する。得られた各母合金の粉末を目的組成になるように秤量し、融点付近で熱処理することにより目的組成の合金インゴットを得る。

【0101】また、このようにして得られた合金に真空中もしくは不活性雰囲気下で300°C以上で、かつ融点未満の温度で0.1~500時間熱処理を施すことが好ましい。このような熱処理を施すことにより、合金の格子歪みを緩和することができるため、水素吸蔵・放出速度等の水素吸蔵・放出特性を向上することができる。前記熱処理の温度は、750~1050°Cにすることが好ましく、更に好ましい温度は800~1000°Cである。また、前記熱処理の時間は、0.5~100時間にすることが好ましく、更に好ましい時間は1~20時間である。

【0102】(B) 第2の水素吸蔵合金

この合金は、鋳造法または焼結法により作製され、かつ下記一般式(2)で表される組成を有する合金インゴットか、あるいは前記合金インゴットの粉碎物を含む。

【0103】

Mg_{1-x} R₁ (Ni_{1-x} M₂_x)_z ... (2)

ただし、R₁は、Yを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1つの元素、M₂はCr、Mn、Fe、Co、Cu及びZnから選ばれる少なくとも1つの元素、a、x及びzはそれぞれ0.1≤a≤0.8、0<x≤0.9、3≤z≤3.8として規定される。

【0104】この合金の元素R₁としては、前述した第1の合金で説明したのと同様なものを挙げることができる。

【0105】Mg成分中のR₁の置換量(a)を前記範囲に規定するのは次のような理由によるものである。前記置換量(a)を0.1未満にすると、合金の水素放出特性を改善することが困難になる恐れがある。一方、前記置換量(a)が0.8を越えると、合金の有効水素吸蔵量を改善することが困難になる恐れがあり、Mg系合金本来の特性が損なわれる恐れがある。この置換量(a)のより好ましい範囲は、0.65≤a≤0.80である。

【0106】前記合金のNi成分を前記M2で前述した量(0<x≤0.9)置換することによって、合金の水素吸蔵・放出速度を向上することができる。これは、前記M2が発熱的に水素と反応しない元素、すなわち自発的に水素化物を作りにくい元素で、M2の添加により水素吸蔵合金の吸蔵・放出が容易になること等が起因するものと推測される。また、前記合金を含む負極を備えたアルカリ二次電池は、サイクル特性を飛躍的に改善することができる。前記M2は、Coからなるか、あるいはMnからなるか、もしくはCo及びMnの両者からなることが好ましい。

【0107】また、Ni成分中のM2の置換量xが0.9を越えると、水素吸蔵合金の結晶構造が著しく変化し、Mg系合金本来の特性が損なわれる。前記置換量(x)は、0.1≤x≤0.8にすることが好ましい。

【0108】前記合金におけるNi・M2成分の含有量(z)を前記範囲に規定するのは次のような理由によるものである。前記含有量(z)を3.0未満にすると、合金内の水素が非常に安定化するため、合金の水素放出量が減少する。一方、前記含有量(z)が3.8を越えると、合金の水素サイトが減少して水素吸蔵量が低減する恐れがある。前記含有量(z)のより好ましい範囲は、3.0≤z≤3.6である。

【0109】また、この第2の水素吸蔵合金には、C, N, O, F等の元素が不純物としてこの合金の特性を阻害しない範囲で含まれていても良い。なお、これらの不純物の含有量は、おのおの1wt%以下の範囲であることが好ましい。

【0110】この第2の水素吸蔵合金は、前述した鋳造法か、あるいは焼結法により作製される。

【0111】また、このようにして得られた合金に前述した第1の水素吸蔵合金で説明したのと同様な熱処理を施すことが好ましい。

【0112】(C) 第3の水素吸蔵合金

この合金は、鋳造法または焼結法により作製され、かつ下記一般式(3)で表される組成を有する合金インゴットか、あるいは前記合金インゴットの粉碎物を含む。



ただし、R1は、Yを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1つの元素、M2はCr、Mn、Fe、Co、Cu及びZnから選ばれる少なくとも1つの元素、M1はMgよりも電気陰性度の大きな元素（ただし、前記R1の元素、前記M2の元素及びNiを除く）から選ばれる少なくとも1つの元素、a、b、x及びzはそれぞれ $0.1 \leq a \leq 0.8$ 、 $0 < b \leq 0.9$ 、 $1 - a - b > 0$ 、 $0 < x \leq 0.9$ 、 $3 \leq z \leq 3.8$ として規定される。

【0114】この合金の元素R1としては、前述した第1の合金で説明したのと同様なものを挙げることができる。

【0115】Mg成分中のR1の置換量(a)を前記範囲に規定するのは次のような理由によるものである。前記置換量(a)を0.1未満にすると、合金の水素吸蔵速度を改善することが困難になる恐れがある。一方、前記置換量(a)が0.8を超えると、合金の有効水素吸蔵量を向上させることができると恐れがあり、Mg系合金本来の特性が損なわれる恐れがある。前記置換量(a)のうち、より好ましい範囲は $0.35 \leq a \leq 0.8$ である。

【0116】この合金の元素M1としては、例えば、前述した第1の合金で説明したのと同様な元素を用いることができる。また、前記M1には、Al、あるいはAg、もしくは両者を用いることが好ましい。このようなM1を含む水素吸蔵合金は、水素吸蔵合金の結晶格子を広げることができるために、より吸蔵・放出特性を向上することができる。

【0117】Mg成分中のM1の置換量(b)を前記範囲にすることによって、合金の水素平衡圧を高めることができる。その結果、前記合金を含む負極を備えたアルカリ二次電池は、作動電圧を向上することができるため、放電容量及びサイクル寿命を向上することができる。また、このような合金は、水素吸蔵・放出速度を向上することができる。一方、Mg成分中のM1の置換量bが0.9を超えると、水素吸蔵合金の結晶構造が著しく変化し、Mg系合金本来の特性が損なわれる。そのうえ、このような水素吸蔵合金は吸蔵時の触媒活性が著しく低くなる。前記置換量bのより好ましい範囲は、 $0.1 \leq b \leq 0.8$ である。

【0118】前記合金のNi成分を前記M2で前述した量($0 < x \leq 0.9$)置換することによって、前記合金の水素吸蔵・放出速度を向上することができる。また、前記合金を含む負極を備えたアルカリ二次電池は、サイクル特性を飛躍的に改善することができる。一方、Ni成分中のM2の置換量xが0.9を超えると、水素吸蔵合金の結晶構造が著しく変化し、Mg系合金本来の特性が損なわれる。また、前記M2は、Co、あるいはMn、もしくは両方の元素にすることが好ましい。前記置

換量xのより好ましい範囲は、 $0.1 \leq x \leq 0.8$ である。

【0119】前記合金におけるNi・M2成分の含有量(z)を前記範囲に規定するのは次のような理由によるものである。前記含有量(z)を3.0未満にすると、合金内の水素が非常に安定化するため、合金の水素放出量が減少する。一方、前記含有量(z)が3.8を超えると、合金の水素サイトが減少して水素吸蔵量が低減する恐れがある。前記含有量(z)のより好ましい範囲は、 $3.0 \leq z \leq 3.6$ である。

【0120】また、この第3の水素吸蔵合金には、C、N、O、F等の元素が不純物としてこの合金の特性を阻害しない範囲で含まれていても良い。なお、これらの不純物の含有量は、おのおの1wt%以下の範囲であることが好ましい。

【0121】この第3の水素吸蔵合金は、前述した鋳造法か、あるいは焼結法により作製される。

【0122】また、このようにして得られた合金に前述した第1の水素吸蔵合金で説明したのと同様な熱処理を施すことが好ましい。

【0123】(D) 第4の水素吸蔵合金

この第4の水素吸蔵合金は、鋳造法または焼結法により作製され、かつ下記一般式(4)で表される組成を有する合金インゴットか、あるいは前記合金インゴットの粉碎物を含む。

【0124】



ただし、R1は、Yを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素、M3はCo、Mn、Fe、Al、Ga、Zn、Sn、Cu、Si及びBから選ばれる少なくとも1種の元素であり、a、x及びzはそれぞれ $0.65 \leq a \leq 0.8$ 、 $0 < x \leq 0.6$ 、 $3 \leq z \leq 3.8$ として規定される。

【0125】前記(4)式におけるR1としては、前述した第1の水素吸蔵合金で説明したのと同様なものを挙げることができる。

【0126】前記R1の量(a)を前記範囲に規定するのは次のような理由によるものである。前記置換量(a)を0.65未満にすると、合金の結晶構造が変化し、水素吸蔵量が減少する恐れがある。一方、前記置換量(a)が0.8を超えると、合金の水素放出特性を高めることができると恐れがある。

【0127】前記(4)式において、Niへの置換元素M3を前述したCo、Mn、Fe、Al、Ga、Zn、Sn、Cu、Si及びBから選ばれる少なくとも1種にすることによって、合金の水素吸蔵・放出速度等の水素吸蔵・放出特性を向上することができる。これは、前記M3が発熱的に水素と反応しない元素、すなわち自発的に水素化物を作り難い元素で、M3の置換により水素吸

合金の吸蔵・放出が容易になることなどが起因するものと推測される。また、前記合金を含む負極を具備した金属酸化物・水素二次電池は、サイクル特性を飛躍的に改善することができる。

【0128】前記(4)式において、NiへのM3の置換量(x)が0.6を越えると、このような合金を含む負極を具備した金属酸化物・水素二次電池の放電容量が低下する。前記置換量(x)のより好ましい範囲は0.01≤x≤0.5である。

【0129】前記(4)式における(Mg+R)と(Ni+M3)の比(z)を前記範囲に規定するのは次のような理由によるものである。前記比(z)を3.0未満にすると、合金内の水素が非常に安定化するため、合金の水素放出量が減少する。前記比(z)を3以上にすることによって、合金の水素吸蔵・放出速度等の水素吸蔵・放出特性を十分に改善することが可能になり、放電容量及びサイクル特性が改善された金属酸化物・水素二次電池を実現することができる。しかしながら、前記比*

Mg_{1-x}R₁T₁(Ni_{1-x}M3_x)_z (5)

ただし、R₁は、Yを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素、T₁はCa、Ti、Zr及びHfから選ばれる少なくとも1種の元素、M3はCo、Mn、Fe、Al、Ga、Zn、Sn、Cu、Si及びBから選ばれる少なくとも1種の元素であり、a、b、x及びzはそれぞれ0.65≤a<0.8、0<b≤0.3、0.65<(a+b)≤0.8、0<x≤0.6、3≤z≤3.8として規定される。

【0135】前記(5)式におけるR₁としては、前述した第1の水素吸蔵合金で説明したのと同様なものを挙げることができる。

【0136】前記R₁の量(a)を前記範囲に規定するのは次のような理由によるものである。前記置換量(a)を0.65未満にすると、合金の結晶構造が変化し、水素吸蔵量が減少する恐れがある。一方、前記置換量(a)が0.8以上では、合金の水素放出特性を高めることができることが困難になる恐れがある。

【0137】Mgへの置換元素T₁を前述したCa、Ti、Zr及びHfから選ばれる少なくとも1種の元素にすることによって、合金の水素吸蔵量を著しく減少させることなく、水素放出速度等の特性を向上させることができると共に、水素吸蔵・放出に伴う合金の微粉化を抑制することができる。

【0138】また、前記T₁の置換量(b)が0.3を越えると、前述したような効果、つまり放出特性の改善及び微粉化の抑制がみられなくなり、前記合金を含む負極を備えた二次電池の放電容量及びサイクル寿命が低下する。前記置換量(b)が少ない方が長いサイクル寿命を得られる傾向が見られる。長寿命を確保する観点から、前記T₁の置換量(b)は0.2以下にすることが好ましい。

* (z)が3.8を越えると、合金の水素サイトが減少して水素吸蔵量が低減する恐れがある。前記比(z)のより好ましい範囲は、3.0≤z≤3.6の範囲である。【0130】また、この第4の水素吸蔵合金には、C、N、O、F等の元素が不純物としてこの合金の特性を阻害しない範囲で含まれていても良い。なお、これらの不純物の含有量は、おのおの1wt%以下の範囲であることが好ましい。

【0131】この第4の水素吸蔵合金は、前述した鋳造法か、あるいは焼結法により作製される。

【0132】また、このようにして得られた合金に前述した第1の水素吸蔵合金で説明したのと同様な熱処理を施すことが好ましい。

【0133】(E) 第5の水素吸蔵合金

この合金は、鋳造法または焼結法により作製され、かつ下記一般式(5)で表される組成を有する合金インゴットか、あるいは前記合金インゴットの粉碎物を含む。

【0134】

Mg_{1-x}R₁T₁(Ni_{1-x}M3_x)_z (5)

【0139】前記(5)式において、前記置換量(a)と前記置換量(b)の和(a+b)を前記範囲に規定するのは次のような理由によるものである。和(a+b)を0.65以下にすると、合金の結晶構造が変化し、水素吸蔵量が減少する恐れがある。一方、和(a+b)が0.8を越えると、合金の水素放出特性を高めることが困難になる恐れがある。

【0140】前記(5)式において、Niへの置換元素M3を前述したCo、Mn、Fe、Al、Ga、Zn、Sn、Cu、Si及びBから選ばれる少なくとも1種にすることによって、合金の水素吸蔵・放出速度等の水素吸蔵・放出特性を向上することができる。これは、前記M3が発熱的に水素と反応しない元素、すなわち自発的に水素化物を作り難い元素で、M3の置換により水素吸蔵合金の吸蔵・放出が容易になることなどが起因するものと推測される。また、前記合金を含む負極を具備した金属酸化物・水素二次電池は、サイクル特性を飛躍的に改善することができる。

【0141】前記(5)式において、NiへのM3の置換量(x)が0.6を越えると、このような合金を含む負極を具備した金属酸化物・水素二次電池の放電容量が低下する恐れがある。前記置換量(x)のより好ましい範囲は0.01≤x≤0.5である。

【0142】前記(5)式における(Mg+R+T)と(Ni+M)の比(z)を前記範囲に規定するのは次のような理由によるものである。前記比(z)を3.0未満にすると、合金内の水素が非常に安定化するため、合金の水素放出量が減少する。前記比(z)を3以上にすることによって、合金の水素吸蔵・放出速度等の水素吸蔵・放出特性を十分に改善することが可能になり、放電容量及びサイクル特性が改善された金属酸化物・水素二

次電池を実現することができる。しかしながら、前記比 (z) が 3.8 を越えると、合金の水素サイトが減少して水素吸蔵量が低減する恐れがある。前記比 (z) のより好ましい範囲は、 $3.0 \leq z \leq 3.6$ の範囲である。

【0143】また、この第5の水素吸蔵合金には、C、N、O、F 等の元素が不純物としてこの合金の特性を阻害しない範囲で含まれていても良い。なお、これらの不純物の含有量は、おのの 1 wt % 以下の範囲であることが好ましい。

【0144】この第5の水素吸蔵合金は、前述した鋳造 $Mg, R_1, (Ni_{1-x}, Co, M4,)_z$

ただし、R1 は、Y を含む希土類元素から選ばれる少なくとも 1 種の元素、M4 は Mn、Fe、V、Cr、Nb、Al、Ga、Zn、Sn、Cu、Si、P 及び B から選ばれる少なくとも 1 種の元素であり、a、x、y 及び z はそれぞれ $0.2 \leq a \leq 0.35$ 、 $0 < x \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$ 、 $3 \leq z \leq 3.8$ として規定される。

【0148】前記 (6) 式における R1 としては、前述した第1の水素吸蔵合金で説明したのと同様なものを挙げることができる。

【0149】Mg の量 (a) を前記範囲に規定するのは次のような理由によるものである。Mg の量 (a) を 0.2 未満にすると、合金の水素放出特性を高めることができ困難になる恐れがある。一方、Mg の量 (a) が 0.35 を越えると、合金の結晶構造が変化し、水素吸蔵量が減少する恐れがある。

【0150】Co の量を前記範囲にすることによって、水素の吸蔵・放出における可逆性を良好にすることができる、二次電池のサイクル特性を大幅に改善することができる。また、前記合金は、ブロードーの傾きが小さく、そのうえヒステリシスを低減でき、静的水素吸蔵特性を改善することができる。また、Co 量 (x) が 0.5 を越えると、水素吸蔵量の低下を招く恐れがあり、また、前記合金を含む負極から二次電池を構成した場合、Co の酸化・還元反応が生じ、大きな放電容量を得ることが困難になる恐れがある。前記 Co 量 (x) のうち、より好ましい範囲は $0.03 \leq x \leq 0.35$ である。

【0151】前記 (6) 式において、Ni への置換元素 M4 を前述した Mn、Fe、V、Cr、Nb、Al、Ga、Zn、Sn、Cu、Si、P 及び B から選ばれる少なくとも 1 種にすることによって、合金の水素吸蔵・放出速度等の水素吸蔵・放出特性を向上することができる。これは、M4 の置換により合金内に侵入した水素の拡散や、水素の吸蔵・放出が容易になることなどが起因するものと推測される。また、前記合金を含む負極を具

$Mg, R_1, T_2, (Ni_{1-x}, Co, M4,)_z$ (7)

ただし、R1 は Y を含む希土類元素から選ばれる少なくとも 1 種の元素、T2 は Ca、Ti 及び Zr から選ばれる少なくとも 1 種の元素、M4 は Mn、Fe、V、C

r、Nb、Al、Ga、Zn、Sn、Cu、Si、P 及び B から選ばれる少なくとも 1 種の元素であり、a、b、x、y 及び z はそれぞれ $0.2 \leq a \leq 0.35$ 、 0

* 法か、あるいは焼結法により作製される。

【0145】また、このようにして得られた合金に前述した第1の水素吸蔵合金で説明したのと同様な熱処理を施すことが好ましい。

【0146】(F) 第6の水素吸蔵合金

この合金は、鋳造法または焼結法により作製され、かつ下記一般式 (6) で表される組成を有する合金インゴットか、あるいは前記合金インゴットの粉碎物を含む。

【0147】

$Mg, R_1, (Ni_{1-x}, Co, M4,)_z$ (6)

* 備した金属酸化物・水素二次電池は、サイクル特性を飛躍的に改善することができる。

【0152】また、M4 の量 (y) が 0.2 を越えると、このような合金を含む負極を具備した金属酸化物・水素二次電池の放電容量が低下する恐れがある。前記 M4 の量 (y) のより好ましい範囲は $0.01 \leq y \leq 0.15$ である。

【0153】 $(Mg + R)$ と $(Ni + Co + M)$ の比 (z) を前記範囲に規定するのは次のような理由によるものである。前記比 (z) を 3.0 未満にすると、合金内の水素が非常に安定化するため、合金の水素放出量が減少する。前記比 (z) を 3 以上にすることによって、合金の水素吸蔵・放出速度等の水素吸蔵・放出特性を十分に改善することが可能になり、放電容量及びサイクル特性が改善された金属酸化物・水素二次電池を実現することができる。しかしながら、前記比 (z) が 3.8 以上にすると、合金の水素サイトが減少して水素吸蔵量が低減する恐れがある。前記比 (z) のより好ましい範囲は、 $3.0 \leq z \leq 3.6$ の範囲である。

【0154】また、この第6の水素吸蔵合金には、C、N、O、F 等の元素が不純物としてこの合金の特性を阻害しない範囲で含まれていても良い。なお、これらの不純物の含有量は、おのの 1 wt % 以下の範囲であることが好ましい。

【0155】この第6の水素吸蔵合金は、前述した鋳造法か、あるいは焼結法により作製される。

【0156】また、このようにして得られた合金に前述した第1の水素吸蔵合金で説明したのと同様な熱処理を施すことが好ましい。

【0157】(G) 第7の水素吸蔵合金

この合金は、鋳造法または焼結法により作製され、かつ下記一般式 (7) で表される組成を有する合金インゴットか、あるいは前記合金インゴットの粉碎物を含む。

【0158】

$Mg, R_1, T_2, (Ni_{1-x}, Co, M4,)_z$ (7)

r、Nb、Al、Ga、Zn、Sn、Cu、Si、P 及び B から選ばれる少なくとも 1 種の元素であり、a、b、x、y 及び z はそれぞれ $0.2 \leq a \leq 0.35$ 、 0

$b \leq 0.3$ 、 $0 < x \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$ 、 $3 \leq z \leq 3.8$ として規定される。

【0159】前記(7)式におけるR1としては、前述した第1の水素吸蔵合金で説明したのと同様なものを挙げることができる。

【0160】Mgの量(a)を前記範囲に規定するのは次のような理由によるものである。Mgの量(a)を0.2未満にすると、合金の水素放出特性を高めることができ困難になる恐れがある。一方、Mgの量(a)が0.35を越えると、合金の結晶構造が変化し、水素吸蔵量が減少する恐れがある。

【0161】T2の量を前記範囲にすることによって、水素吸蔵量を著しく減少させることなく、水素放出速度等の特性を向上させることができると共に、水素吸蔵・放出に伴う微粉化を抑制することができる。また、T2の量(b)が0.3を越えると、前述したような効果、つまり水素放出特性の改善及び微粉化の抑制がみられなくなり、前記合金を含む負極を備えた二次電池の放電容量及びサイクル寿命が低下する。前記置換量(b)が少ない方が長いサイクル寿命を得られる傾向が見られる。長寿命を確保する観点から、前記T2の置換量(b)は0.2以下にすることが好ましい。

【0162】Coの量を前記範囲にすることによって、水素の吸蔵・放出における可逆性を良好にすることができる。二次電池のサイクル特性を大幅に改善することができる。また、前記合金は、ブロードの傾きが小さく、そのうえヒステリシスを低減でき、静的水素吸蔵特性を改善することができる。また、Co量(x)が0.5を越えると、水素吸蔵量の低下を招く恐れがあり、また、前記合金を含む負極から二次電池を構成した場合、Coの酸化・還元反応が生じ、大きな放電容量を得ることが困難になる恐れがある。前記Co量(x)のうち、より好ましい範囲は $0.03 \leq x \leq 0.35$ である。

【0163】M4の量を前記範囲にすることによって、合金の水素吸蔵・放出速度等の水素吸蔵・放出特性を向上することができる。これは、M4の置換により合金内に侵入した水素の拡散や、水素の吸蔵・放出が容易になることなどが起因するものと推測される。また、前記合金を含む負極を具備した金属酸化物・水素二次電池は、サイクル特性を飛躍的に改善することができる。

【0164】また、M4の量(y)が0.2を越えると、このような合金を含む負極を具備した金属酸化物・水素二次電池の放電容量が低下する恐れがある。前記M4の量(y)のより好ましい範囲は $0.01 \leq y \leq 0.15$ である。

【0165】 $(Mg + R + T)$ と $(Ni + Co + M)$ の比(z)を前記範囲に規定するのは次のような理由によるものである。前記比(z)を 3.0 未満にすると、合金内の水素が非常に安定化するため、合金の水素放出量が減少する。前記比(z)を3以上にすることによっ

て、合金の水素吸蔵・放出速度等の水素吸蔵・放出特性を十分に改善することが可能になり、放電容量及びサイクル特性が改善された金属酸化物・水素二次電池を実現することができる。しかしながら、前記比(z)が3.8を越えると、合金の水素サイトが減少して水素吸蔵量が低減する恐れがある。前記比(z)のより好ましい範囲は、 $3.0 \leq z \leq 3.6$ である。

【0166】また、この第7の水素吸蔵合金には、C、N、O、F等の元素が不純物としてこの合金の特性を阻害しない範囲で含まれていても良い。なお、これらの不純物の含有量は、おのおの1wt%以下の範囲であることが好ましい。

【0167】この第7の水素吸蔵合金は、前述した鋳造法か、あるいは焼結法により作製される。

【0168】また、このようにして得られた合金に前述した第1の水素吸蔵合金で説明したのと同様な熱処理を施すことが好ましい。

【0169】(H) 第8の水素吸蔵合金

この合金は、鋳造法または焼結法により作製され、かつ下記一般式(8)で表される組成を有する合金インゴットか、あるいは前記合金インゴットの粉碎物を含む。

【0170】

$Mg, (La, R1,)_{1-x} Ni, \quad (8)$

ただし、R1は、Yを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素であり、かつLaではなく、a、b及びzはそれぞれ $0.2 \leq a \leq 0.35$ 、 $0.01 \leq b < 0.5$ 、 $3 \leq z \leq 3.8$ として規定される。

【0171】前記(8)式におけるR1としては、前述した第1の水素吸蔵合金で説明したのと同様なものを挙げることができる。

【0172】Mgの量(a)を前記範囲に規定するのは次のような理由によるものである。Mgの量(a)を0.2未満にすると、合金の水素放出特性を高めることができ困難になる恐れがある。一方、Mgの量(a)が0.35を越えると、合金の結晶構造が変化し、水素吸蔵量が減少する恐れがある。

【0173】前記合金における(b)の値を前記範囲に規定するのは次のような理由によるものである。前記R1の量(b)を0.01未満にすると、合金の水素平衡圧及び二次電池の作動電圧を高めることができ困難になる恐れがある。前記(b)の値が大きくなるほど合金の水素平衡圧が高くなるものの、前記(b)の値を0.5以上にすると、水素吸蔵量が減少する恐れがある。

【0174】前記合金における(z)の値を前記範囲にすることは、次のような理由によるものである。前記(z)の値を3未満にすると、吸蔵された水素が非常に安定になり、放出され難くなる。このため、前記合金を含む負極を備えた二次電池は放電容量が低下する。一方、前記(z)の値が3.8を越えると、水素吸蔵合金中の水素が入るサイトが減少する恐れがある。前記

(z) のより好ましい範囲は、 $3.0 \leq z \leq 3.6$ である。

【0175】前記合金は、ヴィッカース (Vickers) 硬度 Hv を 700 (kgf/mm²) 未満にすることが好ましい。前記硬度 Hv を 700 以上にすると、前記合金を含む負極を備えた二次電池のサイクル寿命が著しく低下する恐れがある。これは、水素吸蔵合金の Hv が 700 以上であると、破壊靭性値 K_{Ic} が小さくなつて脆くなるため、合金の割れが水素の吸脱蔵により促進され、負極の集電効率が低下することに起因するものと推測される。前記硬度 Hv のより好ましい範囲は、650 (kgf/mm²) 未満である。さらに好ましい範囲は、600 (kgf/mm²) 未満である。

【0176】また、この第8の水素吸蔵合金には、C, *

Mg, (La_{1-x} R₁)_{1-x}

ただし、R₁ は、Y を含む希土類元素から選ばれる少なくとも 1 種の元素であり、かつ La ではなく、M3 は Co, Mn, Fe, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si 及び B から選ばれる少なくとも 1 種の元素であり、a, b, x 及び z はそれぞれ $0.2 \leq a \leq 0.35$, $0.01 \leq b < 0.5$, $0.1 \leq x \leq 0.6$, $3 \leq z \leq 3.8$ として規定される。

【0181】前記 R₁ としては、前述した第1の水素吸蔵合金で説明したのと同様なものを挙げることができる。

【0182】Mg の量 (a) を前記範囲に規定するのは次のような理由によるものである。Mg の量 (a) を 0.2 未満にすると、合金の水素放出特性を高めることができ困難になる恐れがある。一方、Mg の量 (a) が 0.35 を越えると、合金の結晶構造が変化し、水素吸蔵量が減少する恐れがある。

【0183】前記合金における (b) の値を前記範囲に規定するのは次のような理由によるものである。前記 R₁ の量 (b) を 0.01 未満にすると、合金の水素平衡圧及び二次電池の作動電圧を高めることができ困難になる恐れがある。前記 (b) の値が大きくなるほど合金の水素平衡圧が高くなるものの、前記 (b) の値を 0.5 以上にすると、水素吸蔵量が減少する恐れがある。

【0184】前記合金における (x) の値を前記範囲にすることによって、水素の吸脱蔵が容易に行われるようになるため、前記合金を含む負極を備えた二次電池の放電容量を向上することができる。また、前記合金は耐食性が良好になるため、サイクル寿命を向上することができる。前記 (x) のより好ましい範囲は、 $0.1 \leq x \leq 0.5$ である。

【0185】前記合金における (z) の値を前記範囲にすることは、次のような理由によるものである。前記 (z) の値を 3 未満にすると、吸蔵された水素が非常に安定になり、放出され難くなる。このため、前記合金を含む負極を備えた二次電池は放電容量が低下する。—

* N, O, F 等の元素が不純物としてこの合金の特性を阻害しない範囲で含まれていても良い。なお、これらの不純物の含有量は、おのおの 1 wt % 以下の範囲であることが好ましい。

【0177】この第8の水素吸蔵合金は、前述した铸造法か、あるいは焼結法により作製される。

【0178】また、このようにして得られた合金に前述した第1の水素吸蔵合金で説明したのと同様な熱処理を施すことが好ましい。

10 【0179】(I) 第9の水素吸蔵合金

この合金は、铸造法または焼結法により作製され、かつ下記一般式 (9) で表される組成を有する合金インゴットか、あるいは前記合金インゴットの粉碎物を含む。

【0180】

(Ni_{1-x} M3_x)_z (9)

方、前記 (z) の値が 3.8 を越えると、水素吸蔵合金中の水素が入るサイトが減少する恐れがある。前記 (z) のより好ましい範囲は、 $3.0 \leq z \leq 3.6$ である。

【0186】前記合金は、前述した第8の合金で説明したのと同様な理由によりヴィッカース (Vickers) 硬度 Hv を 700 (kgf/mm²) 未満にすることが好ましい。前記硬度 Hv のより好ましい範囲は、650 (kgf/mm²) 未満である。さらに好ましい範囲は、600 (kgf/mm²) 未満である。

【0187】また、この第9の水素吸蔵合金には、C, N, O, F 等の元素が不純物としてこの合金の特性を阻害しない範囲で含まれていても良い。なお、これらの不純物の含有量は、おのおの 1 wt % 以下の範囲であることが好ましい。

【0188】この第9の水素吸蔵合金は、前述した铸造法か、あるいは焼結法により作製される。

【0189】また、このようにして得られた合金に前述した第1の水素吸蔵合金で説明したのと同様な熱処理を施すことが好ましい。

【0190】(K) 第10の水素吸蔵合金

この第10の水素吸蔵合金は、下記一般式 (10) で表される組成を有する合金を含む。

【0191】

40 Mg, R₂, T₁, (Ni_{1-x} M3_x)_z (10)

ただし、R₂ は、Y を含む希土類元素から選ばれる 2 種以上の元素であり、前記 R₂ の Ce 含有量は 20 重量% 未満で、T₁ は Ca, Ti, Zr 及び Hf から選ばれる少なくとも 1 種の元素であり、M3 は Mn, Fe, Co, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si 及び B から選ばれる少なくとも 1 種の元素であり、a, b, x 及び z はそれぞれ、 $0 < a \leq 0.5$, $0 \leq b \leq 0.3$, $0 \leq x \leq 0.9$, $3 \leq z < 4$ を示す。

【0192】前記合金における (a) の値を前記範囲に規定するには次のような理由によるものである。前記

(a) の値が 0.5 を越えると、合金の結晶構造が変化して水素吸蔵量が著しく減少する恐れがあり、結果として放電容量が低下する恐れがある。前記 (a) の好ましい範囲は $0.1 \leq a \leq 0.4$ で、更に好ましい範囲は $0.2 \leq a \leq 0.35$ である。

【0193】前記合金中に Ce を含有させると、前記合金の耐食性が向上されるものの、前記 R2 中の Ce 含有量が 20 重量%以上になると、目的とする結晶構造とは異なる結晶構造を有する相が多く存在するため、合金の高温での特性が劣化する恐れがある。また、前記合金を含む負極を備えた二次電池は、高温環境下での充放電特性が低下する恐れがある。前記 R2 の Ce 含有量が少ない方が合金の高温特性は改善され、二次電池の高温での充放電特性が向上される傾向にある。前記 R2 の Ce 含有量のより好ましい範囲は 18 重量%未満であり、更に好ましい範囲は 16 重量%未満である。

【0194】前記 R2 は、La を含んでいることが好ましい。前記 R2 を La のみから形成すると、二次電池の放電容量が向上されるものの、合金の耐食性が低下するため、前記二次電池はサイクル寿命が低下する。前記 R2 中の La 含有量は、70 重量%よりも多いことが好ましい。Ce 含有量が 20 重量%未満である R2 において La 含有量を前記範囲にすることによって、水素吸蔵合金の耐食性を低下させることなく、放電容量を向上させることができる。

【0195】前記 R2 は、水素吸蔵合金及び水素吸蔵電極の低コスト化を図る観点から、La, Ce, Pr 及び Nd から構成されていることが好ましい。

【0196】T1 には二次電池の放電容量をあまり低下させずに水素吸蔵合金の微粉化の進行を抑制させる働きがある。前記 T1 としては、Ca, Zr を用いることがより好ましい。T1 での置換量 (b) を前記範囲にすることは次のような理由によるものである。前記置換量

(b) が 0.3 を越えると、二次電池の放電容量が低下し、そのうえ微粉化を抑制する効果が低減する。前記置換量 (b) のより好ましい範囲は $0 \leq b \leq 0.2$ で、更に好ましい範囲は $0 \leq b \leq 0.1$ である。

【0197】M3 は Mn, Fe, Co, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si 及び B から選ばれる少なくとも 1 种の元素である。

Mg, R3, ..., T1, (Ni, ..., M5, Co,), (11)

ただし、R3 は、Y を含む希土類元素から選ばれる 2 種以上の元素であり、T1 は Ca, Ti, Zr 及び Hf から選ばれる少なくとも 1 種の元素であり、M5 は Mn, Fe, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si 及び B から選ばれる少なくとも 1 種の元素であり、a, b, x, y 及び z はそれぞれ、 $0 < a \leq 0.5$, $0 \leq b \leq 0.3$, $0 \leq x \leq 0.9$, $0 < y \leq 0.4$, $x + y \leq 0.9$, $3 \leq z \leq 4$ を示し、前記 R3 の Ce 含有量は m 重量%未満で、m は下記 (I) 式で表される。

【0203】 $m = 125y + 20$ (I)

* 種の元素であるが、中でも Mn, Co, Al を用いることが好ましい。M3 での置換量 (x) を前記範囲に規定することによって、水素吸蔵合金の水素吸蔵・放出速度を向上することができ、また水素の吸脱蔵が容易に行われるようになるために放電容量を向上することができ、さらに水素吸蔵合金の耐食性が向上するためサイクル特性を向上することができる。前記置換量 (x) のより好ましい範囲は $0.01 \leq x \leq 0.6$ で、更に好ましい範囲は $0.01 \leq x \leq 0.5$ である。

【0198】前記合金における (z) の値を前記範囲に規定するのは次のような理由によるものである。前記 (z) を 3 未満にすると、吸蔵された水素が非常に安定になるため、放出され難くなり、結果として放電容量が低下する恐れがある。一方、前記 (z) を 4 以上にすると、水素吸蔵合金中の水素が入るサイトが減少し、結果として放電容量が低下する恐れがある。前記 (z) のより好ましい範囲は $3.0 \leq z \leq 3.8$ である。更に好ましい範囲は $3.0 \leq z \leq 3.6$ である。

【0199】また、この第 10 の水素吸蔵合金には、C, N, O, F 等の元素が不純物としてこの合金の特性を阻害しない範囲で含まれていても良い。なお、これらの不純物の含有量は、おのおの 1 wt% 以下の範囲であることが好ましい。

【0200】この第 10 の水素吸蔵合金は、例えば、铸造法、焼結法、例えば单ロール法、双ロール法などの溶湯急冷法、例えばガスマスク法などの超急冷法により作製される。また、このようにして得られた合金に前述した第 1 の水素吸蔵合金で説明したのと同様な熱処理を施すことが好ましい。なお、この第 10 の水素吸蔵合金によると、前記溶湯急冷法または前記超急冷法で作製した場合にも充放電特性の優れた二次電池が得られるのは、前記溶湯急冷法または前記超急冷法で作製された第 10 の水素吸蔵合金に面欠陥が少ないためであると推測される。

【0201】(L) 第 11 の水素吸蔵合金

この第 11 の水素吸蔵合金は、下記一般式 (11) で表される組成を有する合金を含む。

【0202】

Mg, R3, ..., T1, (Ni, ..., M5, Co,), (11)

なお、前記 (I) 式における y は前記 (11) 式の Co 量を示す。

【0204】前記合金における (a) の値を前記範囲に規定するのは次のような理由によるものである。前記 (a) の値が 0.5 を越えると、合金の結晶構造が変化して水素吸蔵量が著しく減少する恐れがあり、結果として放電容量が低下する恐れがある。前記 (a) の好ましい範囲は $0.1 \leq a \leq 0.4$ で、更に好ましい範囲は $0.2 \leq a \leq 0.35$ である。

【0205】前記 R3 中の Ce 含有量を前記 (I) 式で

規定するのは次のような理由によるものである。この(I)式は本発明者らが実験を重ねて導き出したものである。すなわち、本発明者らは鋭意実験を重ねた結果、水素吸蔵合金のCo含有量とCe含有量に相関性があることを見いたした。水素吸蔵合金(特に、Laを含んでいる水素吸蔵合金)がCeを含有していると、前記合金の耐食性が向上される。しかしながら、Ce含有量が多くなると、目的とする結晶構造とは異なる結晶構造を有する相が増加する。この合金にCoを添加することによって、目的とは異なる結晶構造を有する相の生成を抑えることができる。つまり、水素吸蔵合金中のCo量に応じてR3中のCe含有量を変化させることによって、好ましい結晶構造を維持しつつ、耐食性を高めることができる。具体的には、図1に示すように、R3中のCe含有量を、(I)式: $m = 125y + 20$ より算出された値にするか、もしくはそれ以上にすると、水素吸蔵合金の結晶構造が目的とするものと大きく異なってしまうため、前記合金の高温特性並びに二次電池の高温での充放電特性が低下する恐れがある。本願発明のようにR3中のCe含有量を前述した(I)式より求められる値よりも少なくすることによって、水素吸蔵合金は好ましい結晶構造を維持することができ、特に前記合金の高温特性と二次電池の高温での充放電特性を向上することができる。

【0206】前記R3は、Laを含んでいることが好ましく、中でも水素吸蔵合金及び水素吸蔵電極の低コスト化を図る観点から、La、Ce、Pr及びNdから構成されていることが好ましい。

【0207】T1には二次電池の放電容量をあまり低下させずに水素吸蔵合金の微粉化の進行を抑制させる働きがある。前記T1としては、Ca、Zrを用いることがより好ましい。T1での置換量(b)を前記範囲にすることは次のような理由によるものである。前記置換量(b)が0.3を越えると、二次電池の放電容量が低下し、そのうえ微粉化を抑制する効果が低減する。前記置換量(b)のより好ましい範囲は $0 \leq b \leq 0.2$ で、更に好ましい範囲は $0 \leq b \leq 0.1$ である。

【0208】M5はMn、Fe、Co、Al、Ga、Zn、Sn、Cu、Si及びBから選ばれる少なくとも1種の元素であるが、中でも、Mn、Co、Alを用いることが好ましい。M3での置換量(x)を前記範囲に規定することによって、水素吸蔵合金の水素吸蔵・放出速度を向上することができ、また水素の吸脱蔵が容易に行われるようになるために放電容量を向上することができ、さらに水素吸蔵合金の耐食性が向上するためにサイクル特性を向上することができる。前記置換量(x)のより好ましい範囲は $0.01 \leq x \leq 0.6$ で、更に好ま

Mg、R1_{1-x} T1_x (Ni_{1-x} M6_x)_z (12)

ただし、R1は、Yを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素、T1はCa、Ti、Zr及びHfか

* しい範囲は $0.01 \leq x \leq 0.5$ である。

【0209】前記合金におけるCo量(y)の値を前記範囲に規定するのは次のような理由によるものである。前記Co量(y)の値が0.4を越えると、合金の水素吸蔵量が低下し、高容量な二次電池が得られなくなる恐れがある。これは、Co量(y)が多くなると前記(I)式により算出されるR3中のCe量許容値が高くなることに起因するものと考えられる。前記Co量(y)のうちより好ましい範囲は、 $0 < y < 0.35$ である。

【0210】前記合金における(x+y)の値を前記範囲に規定することによって、サイクル特性を向上することができる。前記(x+y)のより好ましい範囲は、 $0 < x+y \leq 0.6$ である。

【0211】前記合金における(z)の値を前記範囲に規定するのは次のような理由によるものである。前記(z)を3未満にすると、吸蔵された水素が非常に安定になるため、放出され難くなり、結果として放電容量が低下する恐れがある。一方、前記(z)を4以上にすると、水素吸蔵合金中の水素が入るサイトが減少し、結果として放電容量が低下する恐れがある。前記(z)のより好ましい範囲は、 $3.0 \leq z \leq 3.8$ である。更に好ましい範囲は $3.0 \leq z \leq 3.6$ である。

【0212】また、この第11の水素吸蔵合金には、C、N、O、F等の元素が不純物としてこの合金の特性を阻害しない範囲で含まれていても良い。なお、これらの不純物の含有量は、おのおの1wt%以下の範囲であることが好ましい。

【0213】この第11の水素吸蔵合金は、例えば、铸造法、焼結法、例えば単ロール法、双ロール法などの溶湯急冷法、例えばガストアマイズ法などの超急冷法により作製される。また、このようにして得られた合金に前述した第1の水素吸蔵合金で説明したのと同様な熱処理を施すことが好ましい。なお、この第11の水素吸蔵合金によると、前記溶湯急冷法または前記超急冷法で作製した場合にも充放電特性の優れた二次電池が得られるのは、前記溶湯急冷法または前記超急冷法で作製された第11の水素吸蔵合金に面欠陥が少ないと推測される。

【0214】(L) 第12の水素吸蔵合金
この第12の水素吸蔵合金は、下記一般式(12)で表される組成を有し、前記一般式(12)におけるa及びzが下記(II)式を満足する結晶相が主相であり、かつ前記主相中の面欠陥が100nm当たり20本以下である合金を含む。

【0215】

ら選ばれる少なくとも1種の元素、M6はCo、Mn、Fe、Al、Ga、Zn、Sn、Cu、Si、B、N

b, W, Mo, V, Cr, Ta, P及びSから選ばれる少なくとも1種の元素であり、a, b, x及びzはそれそれ $0.2 \leq a \leq 0.35$, $0 \leq b \leq 0.3$, $0 < x \leq 0.6$, $3 \leq z \leq 3.8$ として規定される。

【0216】 $z = -6 \times a + \delta$ (II)

ただし、 δ は、 $4.8 \leq \delta \leq 5.2$ の範囲内であればよいが、5.0であることが最も好ましい。

【0217】ここで、主相とは、前記合金中に存在する相のうち最も存在比率が高い相を意味する。

【0218】合金の各結晶相の組成分析は、透過型電子顕微鏡のEDX分析装置を用い、ビーム径を4nmにしてなされる。また、合金の結晶相中の面欠陥とは、前記結晶相を構成する結晶粒の透過電子顕微鏡像を撮影することにより観察できる、直線状の欠陥を意味する。合金の結晶相中の面欠陥の測定は、以下に説明する(a)または(b)の方法により行うことができる。すなわち、(a)透過型電子顕微鏡を用い、倍率1万~10万倍にて透過電子顕微鏡像を撮影し、単位長さ当たりの面欠陥の数を計測する。(b)合金の結晶粒の(1,0,0)面を観察することにより、結晶粒のC軸と垂直に存在する面欠陥の数を計測する。

【0219】前記一般式(12)におけるa及びzが前述した(II)式を満たさない組成を有する結晶相を主相として含有する合金は、水素吸蔵・放出特性が劣る。また、前記水素吸蔵合金の主相中の面欠陥の数を前記範囲に規定するのは次のような理由によるものである。前記主相中の面欠陥の数が100nm当たり20本を越えると、合金の水素放出特性及びサイクル特性を改善することが困難になる。このため、大きな放電容量を有し、かつサイクル寿命に優れた二次電池を実現することが困難になる。また、前記主相中の面欠陥数を100nm当たり10本以下にすることによって、合金の水素吸蔵・放出特性を更に改善することができ、特にサイクル特性を著しく向上することが可能になり、放電容量及びサイクル寿命が改善された金属酸化物・水素二次電池を実現することができる。

【0220】前記R1としては、前述した第1の水素吸蔵合金で説明したのと同様なものを挙げることができる。

【0221】前記R1の一部を前記T1で置換することによって、合金の水素吸蔵量を著しく減少させることなく、水素放出速度等の特性を向上させることができると共に、水素吸蔵・放出に伴う微粉化を抑制することができる。前記T1の量(b)が0.3を越えると、前述したような効果、つまり、水素放出特性の改善及び微粉化の抑制が見られなくなり、前記合金を含む負極を備えた二次電池の放電容量が低下する。前記T1の量(b)が少ない方がサイクル寿命が長くなる傾向が見られる。よって、長寿命を確保する観点から、前記T1の量(b)は0.2以下にすることが好ましい。

【0222】Niの一部を前記M6で置換することによって、合金の水素吸蔵・放出速度等の水素吸蔵・放出特性を向上することができる。これは、Niの一部をM6で置換することにより、合金内に侵入した水素の拡散や、合金の水素の吸蔵・放出が容易になること等に起因するものと推測される。また、前記合金を含む負極を具備した金属酸化物・水素二次電池は、サイクル寿命を改善することができる。しかしながら、前記M6の量(x)が0.6を越えると、放電容量が低下する恐れがあるため、前記M6の量(x)は $0 \leq x \leq 0.6$ とする。前記M6の量(x)のより好ましい範囲は、 $0.01 \leq x \leq 0.5$ である。

【0223】前記一般式(12)におけるMgの量

(a)及び比(z)を前記範囲に規定するのは次のような理由によるものである。Mgの量(a)が $0.2 \leq a \leq 0.35$ を外れ、かつ比(z)が $3 \leq z \leq 3.8$ を外れると、合金の主相中の面欠陥数が100nm当たり20本を越える恐れがある。比(z)のより好ましい範囲は、 $3 \leq z \leq 3.6$ である。

【0224】本発明に係る第12の水素吸蔵合金には、C, N, O, F等の元素が不純物としてこの合金の特性を阻害しない範囲で含まれていても良い。なお、これらの不純物の含有量は、おのおの1wt%以下の範囲であることが好ましい。

【0225】この第12の水素吸蔵合金は、例えば、鋳造法、焼結法、例えば単ロール法、双ロール法などの溶湯急冷法、例えばガスマスク法などの超急冷法により作製される。また、このようにして得られた合金に前述した第1の水素吸蔵合金で説明したのと同様な熱処理を施すことが好ましい。

【0226】本発明に係る水素吸蔵合金を前述した溶湯急冷法あるいは超急冷法によって作製する場合、前記R1は20重量%未満のCeを含有していることが好ましい。前記R1のCe含有量が20重量%を以上にすると、前記主相中の面欠陥数が100nm当たり20本より多くなる恐れがあるからである。また、急冷法で作製することが可能な合金組成、すなわちR1中のCe含有量の許容値はNiサイトへの置換元素の種類及び置換量により変化する。例えば、Niサイトへの置換元素にCoが含まれている場合、Co量の増加と共にR1中のCe含有量の許容限は拡大する傾向がある。具体的には、Co量(x)が0.2の場合、R1中のCe含有量は4.5重量%程度まで許容することができる。

【0227】(M)第13の水素吸蔵合金

この第13の水素吸蔵合金は、下記一般式(13)で表される組成を有し、前記一般式(13)におけるa及びzが下記(II)式を満足する結晶相が主相であり、かつ結晶粒中の面欠陥が100nm当たり20本以下である結晶相を70容積%を越えて含有する合金を含む。

Mg, R_{1-a-b}, T_{1-b}, (Ni_{1-x} M_{6-x}),

(13)

ただし、R₁は、Yを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素、T₁はCa、Ti、Zr及びHfから選ばれる少なくとも1種の元素、M₆はCo、Mn、Fe、Al、Ga、Zn、Sn、Cu、Si、B、Nb、W、Mo、V、Cr、Ta、P及びSから選ばれる少なくとも1種の元素であり、a、b、x及びzはそれぞれ0.2≤a≤0.35、0≤b≤0.3、0<x≤0.6、3≤z≤3.8として規定される。

【0229】 $z = -6 \times a + \delta$ (II) 10

ただし、 δ は、4.8≤ δ ≤5.2の範囲内であればよいが、5.0であることが最も好ましい。

【0230】ここで、主相とは、前記合金中に存在する相のうち最も存在比率が高い相を意味する。

【0231】合金の結晶相の組成分析及び結晶粒中の面欠陥は、前述した第13の水素吸蔵合金で説明したのと同様な方法で測定することができる。

【0232】前記一般式(13)におけるa及びzが前述した(II)式を満たさない組成を有する結晶相を主相として含有する合金は、水素吸蔵・放出特性が劣る。また、前記水素吸蔵合金において、結晶粒中の面欠陥数が100nm当たり20本以下である結晶相の容積比率を前記範囲に規定するのは次のような理由によるものである。水素吸蔵合金中の前記結晶相の占める割合が70容積%以下では、合金の水素放出特性及びサイクル特性を改善することが困難になる。このため、大きな放電容量を有し、かつサイクル寿命に優れた二次電池を実現することが困難になる。また、結晶粒中の面欠陥が100nm当たり10本以下である結晶相を70容積%を越えて含有することによって、合金の水素吸蔵・放出特性を更に改善することができ、特にサイクル特性を著しく向上することが可能になり、放電容量及びサイクル寿命が改善された金属酸化物・水素二次電池を実現することができる。

【0233】前記R₁としては、前述した第1の水素吸蔵合金で説明したのと同様なものを挙げることができる。また、前記R₁がLaを含む場合、前記R₁中のLa量は50重量%以上にすることが好ましい。

【0234】前記R₁の一部を前記T₁で置換することによって、合金の水素吸蔵量を著しく減少させることなく、水素放出速度等の特性を向上させることができると共に、水素吸蔵・放出に伴う微粉化を抑制することができる。前記T₁の量(b)が0.3を越えると、前述したような効果、つまり、水素放出特性の改善及び微粉化の抑制が見られなくなり、前記合金を含む負極を備えた二次電池の放電容量が低下する。前記T₁の量(b)が少ない方がサイクル寿命が長くなる傾向が見られる。よって、長寿命を確保する観点から、前記T₁の量(b)は0.2以下にすることが好ましい。

【0235】Niの一部を前記M₆で置換することによ

って、合金の水素吸蔵・放出速度等の水素吸蔵・放出特性を向上することができる。これは、Niの一部をM₆で置換することにより、合金内に侵入した水素の拡散や、合金の水素の吸蔵・放出が容易になること等に起因するものと推測される。また、前記合金を含む負極を具備した金属酸化物・水素二次電池は、サイクル寿命を改善することができる。しかしながら、前記M₆の量(x)が0.6を越えると、放電容量が低下する恐れがあるため、前記M₆の量(x)は0≤x≤0.6とする。前記M₆の量(x)のより好ましい範囲は、0.01≤x≤0.5である。

【0236】前記一般式(13)におけるMgの量

(a)及び比(z)を前記範囲に規定するのは次のような理由によるものである。Mgの量(a)が0.2≤a≤0.35を外れ、かつ比(z)が3≤z≤3.8を外れると、面欠陥数が100nm当たり20本を超える結晶粒の存在量が30容積%以上になる恐れがある。比(z)のより好ましい範囲は、3≤z≤3.6である。

【0237】本発明に係る第13の水素吸蔵合金には、C、N、O、F等の元素が不純物としてこの合金の特性を阻害しない範囲で含まれていても良い。なお、これらの不純物の含有量は、おのおの1wt%以下の範囲であることが好ましい。

【0238】この第13の水素吸蔵合金は、例えば、铸造法、焼結法、例えば単ロール法、双ロール法などの溶湯急冷法、例えばガスマスクローラー法などの超急冷法により作製される。また、このようにして得られた合金に前述した第1の水素吸蔵合金で説明したのと同様な熱処理を施すことが好ましい。

【0239】本発明に係る水素吸蔵合金を前述した溶湯急冷法あるいは超急冷法によって作製する場合、前記R₁は20重量%未満のCeを含有していることが好ましい。前記R₁のCe含有量が20重量%を以上にすると、面欠陥数が100nm当たり20本以下である結晶粒の存在量が70容積%以下になる恐れがあるからである。また、急冷法で作製することが可能な合金組成、すなわちR₁中のCe含有量の許容値はNiサイトへの置換元素の種類及び置換量により変化する。例えば、Niサイトへの置換元素にCoが含まれている場合、Co量の増加と共にR₁中のCe含有量の許容限は拡大する傾向がある。具体的には、Co量(x)が0.2の場合、R₁中のCe含有量は4.5重量%程度まで許容することができる。

【0240】(N) 第14の水素吸蔵合金

この第14の水素吸蔵合金は、下記一般式(14)で表される組成を有し、前記一般式(14)におけるa及びzが下記(II)式を満足する結晶相が主相であり、Ca、Cu、型結晶構造を有する結晶相が20体積%以下で、Mg、Cu、型結晶構造を有する結晶相が10体積%以下

である合金を含む。

Mg, R₁...T₁, (Ni_{1-x}M_{6x}),
ただし、R₁は、Yを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素、T₁はCa、Ti、Zr及びHfから選ばれる少なくとも1種の元素、M₆はCo、Mn、Fe、Al、Ga、Zn、Sn、Cu、Si、B、Nb、W、Mo、V、Cr、Ta、P及びSから選ばれる少なくとも1種の元素であり、a、b、x及びzはそれぞれ0.2≤a≤0.35、0≤b≤0.3、0<x≤0.6、3≤z≤3.8として規定される。

【0242】z = -6 × a + δ (II)

ただし、δは、4.8≤δ≤5.2の範囲内であればよいが、5.0であることが最も好ましい。

【0243】ここで、主相とは、前記合金中に存在する相のうち最も存在比率が高い相を意味する。

【0244】前記水素吸蔵合金中の主相、CaCu₅型結晶構造を有する結晶相及びMgCu₅型結晶構造を有する結晶相の存在量の同定は、例えば、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて二次電子像及び反射電子像を撮影し、走査型電子顕微鏡のEDX分析装置を用いて各相の組成分析を行うことによりなされる。さらにX線回折を行うと、各相の結晶型をより確かなものにすることができる。

【0245】前記水素吸蔵合金における各結晶相の存在量を前述した範囲に規定するのは次のような理由によるものである。前記一般式(14)におけるa及びzが前述した(II)式を満たさない組成を有する結晶相を主相として含有する合金は、水素吸蔵・放出特性が劣る。また、前記一般式(14)におけるa及びzが前述した(II)式を満たす組成を有する結晶相を含有するもの、CaCu₅型結晶構造を有する結晶相が20体積%を越える合金は、合金の水素吸蔵量が低下する。一方、前記一般式(14)におけるa及びzが前述した(II)式を満たす組成を有する結晶相を含有するものの、MgCu₅型結晶構造を有する結晶相が10体積%を越える合金は、水素放出特性が低下する。前記合金中のCaCu₅型結晶構造を有する結晶相は、10体積%以下にすることが好ましい。また、前記合金中のMgCu₅型結晶構造を有する結晶相は、5体積%以下にすることが好ましい。

【0246】前記R₁としては、前述した第1の水素吸蔵合金で説明したと同様なものを挙げることができる。また、前記R₁がLaを含む場合、前記R₁中のLa量は50重量%以上にすることが好ましい。

【0247】前記R₁の一部を前記T₁で置換することによって、合金の水素吸蔵量を著しく減少させることなく、水素放出速度等の特性を向上させることができると共に、水素吸蔵・放出に伴う微粉化を抑制することができる。前記T₁の量(b)が0.3を越えると、前述したような効果、つまり、水素放出特性の改善及び微粉化

* * 【0241】

(14)

の抑制が見られなくなり、前記合金を含む負極を備えた二次電池の放電容量が低下する。前記T₁の量(b)が少ない方がサイクル寿命が長くなる傾向が見られる。よって、長寿命を確保する観点から、前記T₁の量(b)は0.2以下にすることが好ましい。

【0248】Niの一部を前記M₆で置換することによって、合金の水素吸蔵・放出速度等の水素吸蔵・放出特性を向上することができる。これは、Niの一部をM₆で置換することにより、合金内に侵入した水素の拡散や、合金の水素の吸蔵・放出が容易になること等に起因するものと推測される。また、前記合金を含む負極を具備した金属酸化物・水素二次電池は、サイクル寿命を改善することができる。しかしながら、前記M₆の量(x)が0.6を越えると、放電容量が低下する恐れがあるため、前記M₆の量(x)は0≤x≤0.6とする。前記M₆の量(x)のより好ましい範囲は、0.01≤x≤0.5である。

【0249】本発明に係る第14の水素吸蔵合金には、C、N、O、F等の元素が不純物としてこの合金の特性を阻害しない範囲で含まれていても良い。なお、これらの不純物の含有量は、おのおの1wt%以下の範囲であることが好ましい。

【0250】この第14の水素吸蔵合金は、例えば、鋳造法、焼結法、例えば単ロール法、双ロール法などの溶湯急冷法、例えばガスアトマイズ法などの超急速冷法により作製される。また、このようにして得られた合金に前述した第1の水素吸蔵合金で説明したのと同様な熱処理を施すことが好ましい。

【0251】本発明に係る水素吸蔵合金を前述した溶湯急冷法あるいは超急速冷法によって作製する場合、前記R₁は20重量%未満のCeを含有していることが好ましい。前記R₁のCe含有量が20重量%を以上にすると、合金中のCaCu₅型結晶構造を有する結晶相が20体積%よりも多くなるか、あるいはMgCu₅型結晶構造を有する結晶相が10体積%よりも多くなる恐れがあるからである。また、急速冷法で作製することが可能な合金組成、すなわちR₁中のCe含有量の許容値はNiサイトへの置換元素の種類及び置換量により変化する。

例えば、Niサイトへの置換元素にCoが含まれている場合、Co量の増加と共にR₁中のCe含有量の許容限は拡大する傾向がある。具体的には、Co量(x)が0.2の場合、R₁中のCe含有量は4.5重量%程度まで許容することができる。

【0252】(O) 第15の水素吸蔵合金
この第15の水素吸蔵合金は、下記一般式(15)で表され、かつ主相がCe、Ni、型、CeNi₅、型、Gd₂Co₃、型、PuNi₅、型のいずれかの結晶構造もしくは類似の結晶構造を有する相から選ばれる少なくとも1

つの相である合金を含む。

R₁...Mg, T₂, (Ni₁...M₇...),

ただし、R₁はイットリウムを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素、T₂はCa, Ti, Zrから選ばれた少なくとも1つの元素、M₇はCo, Mn, Fe, V, Cr, Nb, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, P, Bから選ばれる少なくとも1つの元素であり、a, b, x, zはそれぞれ $0 < a \leq 0.6$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq x \leq 0.9$, $2.5 \leq z < 4.5$ として規定される。

【0254】ここで、“主相”とは前記Ce, Ni₁型、CeNi₁型、Gd, Co, 型、PuNi₁型のいずれかの結晶構造もしくは類似の結晶構造を有する相から選ばれる少なくとも1つの相が前記水素吸蔵合金中に最大の容積を占めるか、前記水素吸蔵合金断面において最大の面積を占めることを意味するものである。特に、前述したような結晶構造を有する相から選ばれる少なくとも1つの相は前記水素吸蔵合金に対して面積比率で50%以上存在することが好ましい。この相の存在比率が50%未満になると水素吸蔵量が減少する恐れがある。このため、この水素吸蔵合金を含む負極を備えた二次電池は放電容量が低下したり、充放電サイクル寿命が低下する恐れがある。より好ましい前記相の面積比率は、60%以上である。

【0255】Ce, Ni₁型、CeNi₁型のいずれかの結晶構造もしくは類似の結晶構造は、六方晶に属する。一方、Gd, Co, 型、PuNi₁型のいずれかの結晶構造もしくは類似の結晶構造は、菱面体に属する。なお、前記各類似の結晶構造とはX線回折パターンにおいて前記各結晶型の面指数で表すことが可能である結晶構造を意味する。より好ましい結晶型としてはPuNi₁型およびCe, Ni₁型であり、これらの結晶型の面指数で表すことが可能である結晶構造も包含する。

【0256】前記水素吸蔵合金は、CaCu₁型のようなAB₁型の結晶構造を有する相、MgCu₁ののようなAB₁型の結晶構造を有する相を含むことを許容する。

【0257】次に、前記R₁, Mg, T₂, M₇の各元素の機能および成分量を規定した理由について述べる。

【0258】1-1) R₁

R₁は、イットリウムを含む希土類元素であるが、製造コストを低減する観点から、ミッショメタルを用いることが好ましい。ミッショメタルは、希土類元素の混合物で、La, Ce, PrおよびNdの含有量が99重量%以上の合金を意味する。このミッショメタルとしては、Ceが50重量%以上で、La含有量が30重量%以下であるMm、La含有量がMmに比べて多いランタンリッチミッショメタル(Lm)が挙げられる。

【0259】1-2) Mg

Mgの量を前記範囲にすることによって、大きな水素吸蔵量を有し、かつ水素の放出性を改善された水素吸蔵合

* * 【0253】

… (15)

金を得ることができる。このため、この水素吸蔵合金を含む負極を備えた二次電池は放電容量が向上される。

【0260】R₁に対するMgの置換量(a)が0.6を越えると水素吸蔵合金の水素吸蔵量が著しく低下する。好ましい前記置換量(a)は、0.5以下、より好ましくは0.15≤a≤0.4、さらに好ましくは0.2≤a≤0.35である。

10 【0261】1-3) T₂

R₁の置換元素T₂は、Ca, Ti, Zrから選ばれた少なくとも1種の元素であるが、この元素T₂によるR₁の置換により、水素吸蔵合金の水素吸蔵量を減少させることなく、水素の放出速度等の特性を向上させたり、水素吸蔵・放出に伴う合金の微粉化を抑制することができる。

【0262】R₁に対する前記T₂の置換量(b)が0.5を越えると、前述したような効果、つまり水素放出特性の改善および微粉化の抑制を十分に発揮できなくなる恐れがある。このため、前記T₂の置換量(b)が0.5を越える水素吸蔵合金を含む負極を備えた二次電池は、放電容量が低下する恐れがある。好ましい置換量(b)は、0.4以下、より好ましくは0.3以下、さらに好ましくは0.1以下である。

【0263】1-4) M₇

Niへの置換元素M₇はCo, Mn, Fe, V, Cr, Nb, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, P, Bから選ばれた少なくとも1種の元素であるが、この置換により、水素吸蔵合金の水素吸蔵・放出速度等の水素吸蔵

30 放出特性を向上することができる。これは、M₇の置換により水素吸蔵合金内に侵入した水素の拡散が容易になることなどに起因するものと推測される。このような水素吸蔵合金を含む負極を備えた金属酸化物・水素二次電池は、サイクル特性を飛躍的に改善させることができる。

【0264】Niに対する前記M₇の置換量(x)が0.9を越えると水素の吸蔵・放出特性が低下する恐れがある。より好ましい前記置換量(x)は、0.6以下、さらに好ましくは0.01≤x≤0.5である。

【0265】前記一般式のzの値を $2.5 \leq z < 4.5$ の範囲にすることにより、Ce, Ni₁型、CeNi₁型、Gd, Co, 型、PuNi₁型のいずれかの結晶構造もしくは類似の結晶構造を有する相から選ばれる少なくとも1つ相が主相となり、水素吸蔵合金の水素吸蔵・放出速度等の水素吸蔵・放出特性を著しく向上することができる。このため、前記水素吸蔵合金を含む負極を備えた二次電池は、高い放電容量を有すると共に、サイクル特性が改善される。

【0266】前記zを2.5未満にすると、前述した結晶構造を有する相以外のMgCu₁型のようなAB₁型

の結晶構造を有する相が主相となって、水素吸蔵合金の水素吸蔵・放出速度等の水素吸蔵・放出特性を向上させることができることが困難になる。一方、前記 z が4.5以上にすると前述した結晶構造を有する相以外の CaCu_1 型のような AB_1 型の結晶構造を有する相が主相となって、水素吸蔵合金の水素吸蔵・放出速度等の水素吸蔵・放出特性を向上させることができることが困難になる。より好ましい前記 z は、 $3 \leq z \leq 4$ である。

【0267】前記水素吸蔵合金において、その特性を阻害しない範囲でC, N, O, F等の不純物を含むことを許容する。なお、これらの不純物は各々1重量%以下の範囲であることが好ましい。

【0268】この第15の水素吸蔵合金は、例えば、鋳造法、焼結法、例えば単ロール法、双ロール法などの溶湯急冷法、例えばガスアトマイズ法などの超急冷法により作製される。また、このようにして得られた合金に前述した第1の水素吸蔵合金で説明したのと同様な熱処理を施すことが好ましい。

【0269】本発明に係る水素吸蔵合金を前述した溶湯急冷法あるいは超急冷法によって作製する場合、前記R1は20重量%未満のCeを含有していることが好ましい。前記R1のCe含有量を20重量%以上にすると、*



ただし、R4はイットリウムを含む希土類元素およびCaから選ばれる少なくとも1つの元素、M8はMgより電気陰性度の大きな元素（ただし、R4, Ni, M9を除く）、M9はCo, Mn, Fe, V, Cr, Nb, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, P, Bから選ばれる少なくとも1つの元素であり、a, b, x, zはそれぞれ $0 < a \leq 0.6$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq x \leq 0.9$, $2.5 \leq z < 4.5$ を示す。

【0272】以下、前記R4, M8, M9の元素の機能および成分量を規定した理由について述べる。

【0273】1) R4

R4として、イットリウムを含む希土類元素を用いた場合には、製造コストを低減する観点からミッシュメタルを用いることが好ましい。ミッシュメタルは、希土類元素の混合物で、La, Ce, PrおよびNdの含有量が9.9重量%以上の合金を意味する。このミッシュメタルとしては、Ceが5.0重量%以上で、La含有量が3.0重量%以下であるMm、La含有量がMmに比べて多いランタンリッチミッシュメタル(Lm)が挙げられる。

【0274】2) Mg

前記(16)式のaを前記範囲にすることによって、大きな水素吸蔵量を有し、かつ水素の放出性を改善された水素吸蔵合金を得ることができる。このため、この水素吸蔵合金を含む負極を備えた二次電池は放電容量が向上される。

【0275】aの値が0.6を越えると水素吸蔵合金の水素吸蔵量が著しく低下する。より好ましいaの値は、

*Ce, Ni, 型、CeNi₃型、Gd, Co, 型、PuNi₃型のいずれかの結晶構造もしくは類似の結晶構造を有する相以外の相（例えば、MgCu₂型のようなAB₂型の結晶構造を有する相や、CaCu₅型のようなAB₃型の結晶構造を有する相）が主相となる恐れがあるからである。また、急冷法で作製することが可能な合金組成、すなわちR1中のCe含有量の許容値はNiサイトへの置換元素の種類及び置換量により変化する。例えば、Niサイトへの置換元素にCoが含まれている場合、Co量の増加と共にR1中のCe含有量の許容限は拡大する傾向がある。具体的には、Co量(x)が0.2の場合、R1中のCe含有量は4.5重量%程度まで許容することができる。

【0270】(P) 第16の水素吸蔵合金

この第16の水素吸蔵合金は、下記一般式(16)で表され、かつCuK α 線を用いたX線回折パターンにおける $2\theta = 8 \sim 13^\circ$ の範囲に現れる最強ピークの強度(I₁)と、全ピークの最強線ピークの強度(I₂)との強度比(I₁/I₂)が0.15未満である合金を含む。

【0271】

0.5以下、より好ましくは0.15≤a≤0.4、さらに好ましくは0.2≤a≤0.35である。

【0276】3) M8

M8は、Mgより電気陰性度の大きな元素（ただし、R4, Ni, M9を除く）である。具体的には、Al: 1.5, Ta: 1.5, V: 1.6, Nb: 1.6, Ga: 1.6, In: 1.7, Ge: 1.8, Pb: 1.8, Mo: 1.8, Sn: 1.8, Si: 1.8, Re: 1.9, Ag: 1.9, B: 2.0, C: 2.5, P: 2.1, Ir: 2.2, Rh: 2.2, Ru: 2.2, Os: 2.2, Pt: 2.2, Au: 2.4, Se: 2.4, S: 2.5を挙げることができる。M1は、これらの元素から選ばれる少なくとも1つ以上を用いることができる。なお、各元素における：の後の数値はポーリングの値を用いたときの金属の電気陰性度を示す。ここで、Mgはポーリングの値を用いたときの電気陰性度は1.2である。

【0277】M8で前記Mgを置換することによって、合金の水素平衡圧を高めることができる。

【0278】前記M8置換合金は、水素の吸蔵・放出速度を向上することができる。これは、次のようなメカニズムによるものと推定される。

【0279】すなわち、一般に多くの単体金属の水素化物においては金属-水素間の電気陰性度の差が大きいほど、結合力が大きくなる。Mgの成分を異種元素で置換することにより金属-水素間の結合力がどの様に変化するかを電気陰性度の観点から考察すると、水素との電気

陰性度の差が大きい程、金属-水素間の結合中のイオン結合性が強くなり、結合力がより強くなつて吸蔵された水素がより安定になる。したがつて、Mgよりも電気陰性度の大きいM8でMgを置換することによって、合金の結晶格子内の水素を不安定化させることができる。その結果、水素吸蔵合金の水素の吸蔵・放出特性が向上される。

【0280】特に、M8としてAl、Agおよびこれらの両者を用いることによって、水素吸蔵合金の結晶格子を広げることができるために、より水素の吸蔵・放出特性を向上させることができる。

【0281】前記(16)式のbが0.5を越えると、水素吸蔵合金の結晶構造が著しく変化し、Mg系合金本来の特性が損なわれる恐れがある。その上、この水素吸蔵合金は吸蔵時の触媒活性が著しく低下する恐れがある。好ましいbの値は、0.4以下、より好ましくは0.3以下、さらに好ましくは0.1以下である。

【0282】4) M9

M9は、吸蔵水素の放出を容易にする水素と発熱的に反応しない、つまり自発的に水素化物を作り難いCo、Mn、Fe、V、Cr、Nb、Al、Ga、Zn、Sn、Cu、Si、P、Bから選ばれる少なくとも1つの元素が用いられる。特に、M9としてはCo、Mnが好ましい。このようなM9でNiを置換した水素吸蔵合金を含む負極を備えたアルカリ二次電池はサイクル特性が向上され、特にCoを用いた場合には放電容量も向上される。

【0283】前記(16)式におけるxが0.9を越えると、水素吸蔵合金の結晶構造が著しく変化し、Mg系合金本来の特性が損なわれる恐れがある。より好ましい置換量xは、0.6以下、さらに好ましくは0.01≤x≤0.5である。

【0284】前記合金中のNiおよびM9の含有量zを2.5未満にすると、合金中に多量の水素が蓄積するために水素の放出速度が低下する恐れがある。一方、前記含有量zを4.5以上にすると、AB₃相が生成してこの合金を含む負極を備えた二次電池の放電容量が低下する恐れがある。より好ましい含有量zは、3.0≤z≤4.0である。

【0285】前記水素吸蔵合金の一般式(16)におけるaが0.6を越えると、そのX線回折パターンの2θ=8~13°の範囲に現れる最強ピークの強度が増加する。この最強ピーク強度が増大すると、水素の吸蔵特性が低下する。したがつて、前記最強ピークの強度

(I₁)と、全ピークの最強線ピークの強度(I₂)との強度比(I₁/I₂)を0.15未満にする必要がある。なお、前記水素吸蔵合金において鋳造のみで強度比(I₁/I₂)が0.15より大きい場合には、適切な熱処理を施すことによって、前記強度比を低下させることができ、吸蔵特性を向上できる。

【0286】この第16の水素吸蔵合金は、例えば、鋳造法、焼結法、例えば単ロール法、双ロール法などの溶湯急冷法、例えばガスマスク法などの超急冷法により作製される。

【0287】このような方法で得られた合金を真空中もしくは不活性雰囲気中で300°C以上、融点未満の温度で0.1~500時間の熱処理を施してもよい。好ましい熱処理方法としては、850~1000°Cで0.5~20時間熱処理を行つた後、この熱処理温度よりも低い温度、例えば500~800°Cで、25~800時間熱処理を行う二段階熱処理が挙げられる。

【0288】本発明に係る水素吸蔵合金を前述した溶湯急冷法あるいは超急冷法によって作製する場合、前記R4は20重量%未満のCeを含有していることが好ましい。前記R4のCe含有量を20重量%以上にすると、前述した強度比(I₁/I₂)が0.15以上になる恐れがあるからである。また、急冷法で作製することができる合金組成、すなわちR4中のCe含有量の許容値はNiサイトへの置換元素の種類及び置換量により変化する。例えば、Niサイトへの置換元素にCoが含まれている場合、Co量の増加と共にR4中のCe含有量の許容限は拡大する傾向がある。具体的には、Co量(x)が0.2の場合、R4中のCe含有量は4.5重量%程度まで許容することができる。

【0289】(Q) 第17の水素吸蔵合金

この第17の水素吸蔵合金は、A₂B₃サブセルとAB₃サブセルとを積層したユニットセルからなる結晶相を含む。前記ユニットセルにおいて、前記AB₃サブセル数に対する前記A₂B₃サブセル数の比Xは0.5<X<1である。

【0290】前記元素Aは25°Cにおける水素1モルに対する水素化物の生成熱ΔH(kJ/mol)が20kJ/molより小さい1種類以上の元素である。前記元素Aには種々の目的によって様々な元素を用いることができる。水素吸蔵合金の水素吸蔵量を増大させるために前記元素Aとして自発的に水素化物を作りやすい元素を用いることが好ましい。具体的には、Yを含む希土類元素、Ca、Sr、Mg、Sc、Ti、Zr、V、Nb、Hf及びTaから選ばれる少なくとも1種類の元素を挙げることができる。中でも、Mg及び前記希土類元素を含むものが好ましい。特に、元素Aは、1モル%以上、かつ20モル%未満のMgと、5モル%以上、かつ30モル%未満のLaを含むことが好ましい。La及びMgを特定量含む元素Aを含有する水素吸蔵合金は、吸蔵特性を向上することができる。また、低コストの観点から、前記希土類元素としてはミッシュメタルを用いることが望ましい。ここで、ミッシュメタルとは、軽希土を中心とした希土類元素の混合物を意味し、具体的にはLa、Ce、Pr及びNdの含有量が99重量%以上で、そのうちCeの含有量が50重量%以上で、かつL

aの含有量が30重量%以下のもの(Mm)、Mmに比べてL a含有量が多いもの(L m)などを挙げることができる。

【0291】前記元素Bは25°Cにおける水素1モルに対する水素化物の生成熱 ΔH (kJ/mol)が20kJ/mol以上の1種類以上の元素である。前記元素Bの構成成分も水素吸蔵合金の利用目的によって各種元素の添加が考えられる。合金に吸蔵された水素の放出を容易にするためには、前記元素Bとして自発的に水素化物を作りがたい元素を用いるのが望ましい。具体的には、Ni, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Sn, Si, B, Al及びGaから選ばれる少なくとも1種類の元素を挙げることができる。これらのうちNiを含むものが好ましい。元素BのNi量を50モル%以上、かつ90モル%未満にすることによって、二次電池の放電特性を向上することができる。元素BのNi量のより好ましい範囲は、70モル%以上、85モル%未満である。また、中でもNiの一部がCo及びMnのうちの少なくとも一方の元素で置換されているものが好ましい。Niの一部がCo及びMnのうちの少なくとも一方の元素で置換されている水素吸蔵合金を含む電極は、低温放電特性を向上することができる。特に、Coによる置換は、二次電池の低温でのサイクル特性を向上することができる。

【0292】前記A₁B₁サブセルは様々な構造をとることができると、特にLaves構造を有することが好ましい。中でも、MgZn₂(C14)型、MgCu₂(C15)型、またはMgNi₂(C36)型が好ましい。

【0293】前記A₂B₁サブセルは、CaCu₆型を有する構造にすることが好ましい。このような構造を有するA₂B₁サブセルは、前記A₁B₁サブセルとの積層構造を容易に形成することができる。特に、前記A₁B₁サブセルをLaves構造にし、かつ前記A₂B₁サブセルをCaCu₆型にすると、合金の吸蔵特性を著しく向上することができる。

【0294】前記ユニットセルにおける前記A₂B₁サブセル数に対する前記A₁B₁サブセル数の比X (A₂B₁サブセル数/A₁B₁サブセル数)が前記範囲を外れると、水素吸蔵合金の水素吸蔵・放出性能が低下し、また、前記合金を含む電極及びこの電極を備える二次電池の放電特性、特に低温での放電特性が低下する。

【0295】前記ユニットセルにおける積層構造については、様々な周期が挙げられる。中でも、n [LCLC] (但し、LはA₁B₁サブセル、CはA₂B₁サブセル、nは整数を示す)で表されるパターンでA₁B₁サブセルとA₂B₁サブセルが積層されたユニットセルが好ましい。このようなユニットセルからなる結晶相を含む水素吸蔵合金は、水素吸蔵特性を著しく向上することができる。中でも、nを1または2にすることによって、電極及び二次電池の放電特性を大幅に向上することができ

る。また、異種元素による置換を行ったり、原子配列を変化させると、更にパターンを長周期にしても良好な吸蔵特性を示す。

【0296】前記水素吸蔵合金は、透過型電子顕微鏡(TEM)による前述したユニットセル(A₁B₁サブセルとA₂B₁サブセル)が特定のサブセル数比(0.5 < X < 1)で積層されたもの)の測定率が0.3以上であることが好ましい。前記測定率が0.3未満であると、前記合金の水素吸蔵・放出性能の低下を招く場合があり、また、電極や二次電池の充放電性能が劣化する恐れがあるからである。ここで、前記測定率は、水素吸蔵合金インゴットを任意の方向に切り出したサンプルと、その切り出された面に対して垂直に切り出したサンプルとを作製し、それぞれのサンプルについて任意に同数ずつ選択し、透過型電子顕微鏡(TEM)による電子線回折像及び格子像の測定をそれぞれ行い、この測定点の総数を1とした際の前記ユニットセルが測定された点数の比から得られる。

【0297】次に、本発明に係る二次電池のうちの円筒形金属酸化物・水素二次電池の例を図2を参照して説明する。

【0298】図2に示すように有底円筒状の容器1内には、正極2とセバレータ3と負極4とを積層してスパイラル状に捲回することにより作製された電極群5が収納されている。前記負極4は、前記電極群5の最外周に配置されて前記容器1と電気的に接觸している。アルカリ電解液は、前記容器1内に収容されている。中央に孔6を有する円形の第1の封口板7は、前記容器1の上部開口部に配置されている。リング状の絶縁性ガスケット8は、前記封口板7の周縁と前記容器1の上部開口部内面の間に配置され、前記上部開口部を内側に縮径するカシメ加工により前記容器1に前記封口板7を前記ガスケット8を介して気密に固定している。正極リード9は、一端が前記正極2に接続、他端が前記封口板7の下面に接続されている。帽子形状をなす正極端子10は、前記封口板7上に前記孔6を覆うように取り付けられている。ゴム製の安全弁11は、前記封口板7と前記正極端子10で囲まれた空間内に前記孔6を塞ぐように配置されている。中央に穴を有する絶縁材料からなる円形の押え板12は、前記正極端子10上に前記正極端子10の突起部がその押え板12の前記穴から突出されるように配置されている。外装チューブ13は、前記押え板12の周縁、前記容器1の側面及び前記容器1の底部周縁を被覆している。

【0299】次に、前記正極2、負極4、セバレータ3および電解液について説明する。

【0300】1) 正極2
この正極2は、例えば、活物質である水酸化ニッケル粉末に導電材料を添加し、高分子接着剤および水と共に混練してペーストを調製し、前記ペーストを導電性基板に

充填し、乾燥した後、成形することにより作製される。
【0301】前記水酸化ニッケル粉末は、亜鉛、コバルトの群から選択した少なくとも1つの金属の酸化物もしくは水酸化物を含んでいてもよい。

【0302】前記導電材料としては、例えばコバルト酸化物、コバルト水酸化物、金属コバルト、金属ニッケル、炭素等を挙げることができる。

【0303】前記高分子接着剤としては、例えばカルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニルアルコール(PVA)を挙げることができる。

【0304】前記導電性基板としては、例えばニッケル、ステンレスまたはニッケルメッキが施された金属から形成された網状、スponジ状、繊維状、もしくはフェルト状の金属多孔体を挙げることができる。

【0305】2) 負極4

この負極4は、例えば、以下の(1)、(2)に説明する方法によって作製される。

【0306】(1) 水素吸蔵合金の粉末に導電材を添加し、高分子接着剤および水と共に混練してペーストを調製し、前記ペーストを導電性基板に充填し、乾燥した後、成形することにより前記負極を作製する。

【0307】(2) 水素吸蔵合金の粉末に導電材を添加し、高分子接着剤と共に混練して合剤を調製し、前記合剤を導電性基板に保持させ、乾燥した後、成形することにより前記負極を作製する。

【0308】前記水素吸蔵合金としては、前述した第1～第17の水素吸蔵合金のうち、いずれか1種類を用いるか、あるいは2種類以上を混合して用いることができる。前記水素吸蔵合金の粉碎方法としては、例えば、ボールミル、バルベライザー、ジェットミル等の機械的粉碎方法、または高圧の水素を吸蔵・放出させ、その際の体積膨張により粉碎する方法が採用される。

【0309】前記水素吸蔵合金粉末は、粒度分布において、粒径が100μm以上の粒子が10重量%未満で、粒径が10μm以下の粒子が15重量%未満で、かつ平均粒径が35～55μmであることが好ましい。このような粒度分布を有する水素吸蔵合金粉末によると、活性化を短時間で行うことができ、かつサイクル寿命が長い金属酸化物・水素二次電池を実現することができる。

【0310】前記高分子接着剤としては、前記正極2で用いたのと同様なものを挙げることができる。なお、前述した(2)の方法で負極を作製する場合、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)を含むものが好ましい。

【0311】前記導電材としては、例えば、カーボンブラック等を挙げることができる。

【0312】前記導電性基板としては、例えば、バンチドメタル、エキスパンデッドメタル、ニッケルネットなどの二次元基板や、フェルト状金属多孔体や、スponジ状金属基板などの三次元基板を挙げることができる。

【0313】3) セバレータ3

このセバレータ3は、例えばポリプロピレン不織布、ナイロン不織布、ポリプロピレン繊維とナイロン繊維を混織した不織布のような高分子不織布からなる。特に、表面が親水化処理されたポリプロピレン不織布はセバレータとして好適である。

【0314】4) アルカリ電解液

このアルカリ電解液としては、例えば、水酸化ナトリウム(NaOH)の水溶液、水酸化リチウム(LiOH)の水溶液、水酸化カリウム(KOH)の水溶液、NaOHとLiOHの混合液、KOHとLiOHの混合液、KOHとLiOHとNaOHの混合液等を用いることができる。

【0315】前述した図1では円筒形金属酸化物・水素二次電池の例を説明したが、本発明は、正極と負極の間にセバレータを介して作製された電極群及びアルカリ電解液が有底角筒形容器内に収納された構造の角形金属酸化物・水素二次電池にも同様に適用することができる。

【0316】以上説明した本発明に係る第1の水素吸蔵合金は、鋳造法または焼結法により作製され、かつ前述した一般式(1)で表される組成を有する合金インゴットか、あるいは前記合金インゴットの粉碎物を含む。このような水素吸蔵合金は、水素平衡圧を高めることができ、かつ水素の吸蔵・放出速度を向上することができる。

【0317】従って、前記合金インゴットの粉碎物を含む水素吸蔵合金粒子を含有する負極を備えた二次電池は、作動電圧を向上することができるため、充放電容量を大幅に向上することができ、サイクル寿命を改善することができる。また、前記二次電池は、高温での放電特性を改善することができる。

【0318】本発明に係る第2の水素吸蔵合金は、鋳造法または焼結法により作製され、かつ前述した一般式(2)で表される組成を有する合金インゴットか、あるいは前記合金インゴットの粉碎物を含む。このような水素吸蔵合金は、水素の吸蔵・放出速度を高めることができます。

【0319】従って、前記合金インゴットの粉碎物を含む水素吸蔵合金粒子を含有する負極を備えた二次電池は、サイクル寿命を飛躍的に向上することができると共に、高温での放電特性を改善することができる。

【0320】本発明にかかる第3の水素吸蔵合金は、鋳造法または焼結法により作製され、かつ前述した一般式(3)で表される組成を有する合金インゴットか、あるいは前記合金インゴットの粉碎物を含む。このような水素吸蔵合金は、水素の吸蔵・放出速度を大幅に改善することができると共に、水素平衡圧を向上することができる。

【0321】従って、前記合金インゴットの粉碎物を含

む水素吸蔵合金粒子を含有する負極を備えた二次電池は、充放電容量及びサイクル寿命の双方を飛躍的に向上することができ、かつ高温での放電特性を大幅に改善することができる。

【0322】本発明に係る第4の水素吸蔵合金は、鋳造法または焼結法により作製され、かつ前述した一般式(4)で表される組成を有する合金インゴットか、あるいは前記合金インゴットの粉碎物を含む。このような水素吸蔵合金は、水素吸蔵・放出特性、特に水素吸蔵・放出速度を著しく改善することができる。

【0323】従って、前記合金インゴットの粉碎物を含む水素吸蔵合金粒子を含有する負極を備えた二次電池は、大きな放電容量を有すると共に、サイクル寿命を改善することができる。

【0324】本発明に係る第5の水素吸蔵合金は、鋳造法または焼結法により作製され、かつ前述した一般式(5)で表される組成を有する合金インゴットか、あるいは前記合金インゴットの粉碎物を含む。このような水素吸蔵合金は、水素吸蔵・放出特性、特に水素吸蔵・放出速度を著しく改善することができる。

【0325】従って、前記合金インゴットの粉碎物を含む水素吸蔵合金粒子を含有する負極を備えた二次電池は、放電容量及びサイクル寿命をより一層改善することができる。

【0326】本発明に係る第6の水素吸蔵合金は、鋳造法または焼結法により作製され、かつ前述した一般式(6)で表される組成を有する合金インゴットか、あるいは前記合金インゴットの粉碎物を含む。このような水素吸蔵合金は、ニッケル成分の一部をCoで置換しているため、水素吸蔵・放出速度等の水素吸蔵・放出特性を著しく向上することができると共に、プラトー領域の水素吸蔵量の安定化を図ることができる。

【0327】従って、前記合金インゴットの粉碎物を含む水素吸蔵合金粒子を含有する負極を備えた二次電池は、放電時の電圧の安定化を図ることができると共に、大きな放電容量を得ることができ、しかもサイクル寿命を向上することができる。

【0328】本発明に係る第7の水素吸蔵合金は、鋳造法または焼結法により作製され、かつ前述した一般式(7)で表される組成を有する合金インゴットか、あるいは前記合金インゴットの粉碎物を含む。このような水素吸蔵合金は、水素吸蔵・放出速度等の水素吸蔵・放出特性を著しく向上することができると共に、プラトー領域の水素吸蔵量の安定化を図ることができる。

【0329】従って、前記合金インゴットの粉碎物を含む水素吸蔵合金粒子を含有する負極を備えた二次電池は、放電電圧の安定化を図ることができると共に、大きな放電容量を得ることができ、しかもサイクル寿命を向上することができる。

【0330】本発明に係る第8の水素吸蔵合金は、鋳造

法または焼結法により作製され、かつ前述した一般式(8)で表される組成を有する合金インゴットか、あるいは前記合金インゴットの粉碎物を含む。このような水素吸蔵合金によれば、Mg成分の一部をLaで置換することによって、水素平衡圧を所望の値に高めることができると共に、水素の吸蔵・放出特性を向上することができる。

【0331】従って、前記合金インゴットの粉碎物を含む水素吸蔵合金粒子を含有する負極を備えた二次電池は、作動電圧を向上することができるため、放電容量及びサイクル寿命を向上することができる。

【0332】本発明に係る第9の水素吸蔵合金は、鋳造法または焼結法により作製され、かつ前述した一般式(9)で表される組成を有する合金インゴットか、あるいは前記合金インゴットの粉碎物を含む。このような水素吸蔵合金によれば、希土類成分RをLaで前述した特定量置換すると共に、Ni成分を前記Mで前述した特定量置換することによって、水素平衡圧、水素の吸蔵・放出特性及び耐食性を同時に満足することができる。

【0333】従って、前記合金インゴットの粉碎物を含む水素吸蔵合金粒子を含有する負極を備えた二次電池は、Laを含む希土類成分R及びMを含むNi成分の相乗効果によってサイクル特性を大幅に改善することができる。

【0334】本発明に係る第10の水素吸蔵合金は、前述した(10)式で表される組成を有する合金を含む。このような水素吸蔵合金は、R2中のCe含有量が20重量%未満であるため、好ましい結晶構造を維持したまま耐食性を高めることができ、高温環境下においても優れた水素吸蔵・放出性能を維持することができる。前記合金を含む負極を二次電池に組み込むと、高温環境下においても高容量で、長寿命な二次電池を実現することができる。

【0335】また、本発明に係る第10の水素吸蔵合金のR2にさらにLaを含有させ、R2中のLa含有量を70重量%よりも多くすることによって、前記水素吸蔵合金は耐食性を損なうことなく水素吸蔵・放出量を向上することができる。従って、前記合金を含む負極を備えた二次電池は、放電容量及びサイクル寿命を更に向上することができる。

【0336】本発明に係る第11の水素吸蔵合金は、前述した(11)式で表される組成を有する合金を含む。このような水素吸蔵合金は、前述した(I)式に従い、Co量に応じてCe量の上限値を設定しているため、好ましい結晶構造を維持したまま耐食性を高めることができ、高温環境下においても優れた水素吸蔵・放出性能を維持することができる。前記合金を含む負極を二次電池に組み込むと、高温環境下においても高容量で、長寿命な二次電池を実現することができる。

【0337】本発明に係る第12の水素吸蔵合金は、前

述した一般式(12)で表される組成を有し、前記一般式(12)におけるa及びzが前記(II)式を満足する組成を有する結晶相が主相であり、かつ前記主相中の面欠陥の数が100nm当たり20本以下である合金を含むため、高い水素吸蔵量を有しつつ、水素を放出しがたいという問題点を改善することができ、水素吸蔵・放出速度等の水素吸蔵・放出特性を著しく向上することができる。

【0338】従って、前記合金を含む負極を備えた二次電池は、大きな放電容量を有すると共に、サイクル特性を改善することができる。

【0339】本発明に係る第13の水素吸蔵合金は、前述した一般式(13)で表される組成を有し、前記一般式(13)におけるa及びzが前記(II)式を満足する組成を有する結晶相が主相であり、かつ面欠陥の数が100nm当たり20本以下である結晶粒を70容積%を越えて含有する合金を含むため、高い水素吸蔵量を有しつつ、水素を放出しがたいという問題点を改善することができ、水素吸蔵・放出速度等の水素吸蔵・放出特性を著しく向上することができる。

【0340】従って、前記合金を含む負極を備えた二次電池は、大きな放電容量を有すると共に、サイクル特性を改善することができる。

【0341】本発明に係る第14の水素吸蔵合金は、前述した一般式(14)で表される組成を有し、前記一般式(14)におけるa及びzが前述した(II)式で表される組成を有する結晶相が主相であり、CaCu_{1-x}型結晶構造を有する結晶相を20体積%以下で、かつMgCu_{1-x}型結晶構造を有する結晶相が10体積%以下である合金を含むため、水素吸蔵・放出速度等の水素吸蔵・放出特性を改善することができる。従って、前記合金を含む負極を備えた二次電池は、大きな放電容量を有すると共に、サイクル寿命を改善することができる。

【0342】また、この第14の水素吸蔵合金におけるCaCu_{1-x}型結晶構造を有する結晶相を10体積%以下にし、かつMgCu_{1-x}型結晶構造を有する結晶相を5体積%以下にすることによって、合金の水素吸蔵・放出特性を更に改善することができ、特にサイクル特性を著しく向上することが可能になり、放電容量及びサイクル寿命が大幅に改善された金属酸化物・水素二次電池を実現することができる。

【0343】本発明に係る第15の水素吸蔵合金は、前記一般式(15)で表され、かつCe_{1-x}Ni_x型、CeNi_{1-x}型、Gd_{1-x}Co_x型、PuNi_{1-x}型のいずれかの結晶構造もしくは類似の結晶構造を有する相から選ばれる少なくとも1つの相が主相である合金を含むため、水素吸蔵・放出速度等の水素吸蔵・放出特性が著しく向上される。

【0344】この第15の水素吸蔵合金を含む負極を備えた二次電池は、前記水素吸蔵合金の水素吸蔵・放出特

性が優れているため、高容量で優れた充放電サイクル特性を有する。

【0345】本発明に係る第16の水素吸蔵合金は、前記一般式(16)で表され、かつCuK α 線を用いたX線回折パターンにおける $2\theta = 8 \sim 13^\circ$ の範囲に現れる最強ピークの強度(I₁)と、全ピークの最強線ピークの強度(I₂)との強度比(I₁/I₂)が0.15未満である合金を含むため、水素吸蔵・放出特性を向上することができる。

【0346】この第16の水素吸蔵合金を含む負極を備えた二次電池は、前記水素吸蔵合金の水素吸蔵・放出特性が優れているため、高容量で優れた充放電サイクル特性を有する。

【0347】本発明に係る第17の水素吸蔵合金は、A_xB_yサブセルとAB_xサブセルとの積層構造からなり、かつ前記AB_xサブセル数に対する前記A_xB_yサブセル数の比Xが0.5 < X < 1であるユニットセルからなる結晶相を含む。このような水素吸蔵合金によれば、低温においても優れた水素吸蔵・放出特性を実現することができる。また、前記合金を含む電極及び前記電極を負極として備えた二次電池は、低温環境下においても高い放電容量と長寿命を実現することができる。

【0348】前記水素吸蔵合金において、(1)前記A_xB_yサブセルをLaves構造にし、かつ前記AB_xサブセルをCaCu_{1-x}型にするか、あるいは(2)前記ユニットセルがn[LCLCC] (但し、LはA_xB_yサブセル、CはAB_xサブセル、nは整数を示す)で表される積層構造を有することによって、前記合金の特に吸蔵特性を改善することができる。従って、前記合金を含む電極及び前記電極を負極として備えた二次電池は、特に低温環境下における放電容量及びサイクル寿命を向上することができる。特に、前記水素吸蔵合金が前記(1)及び(2)の両方の条件を満足することによって、合金の吸蔵特性、電極及び二次電池の低温充放電特性を飛躍的に改善することができる。

【0349】また、前記水素吸蔵合金の前記AがYを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1つの元素及びMgを含み、かつ前記BがNiを含むことによって、前記合金の水素吸蔵・放出特性をより一層改善することができる。従って、前記合金を含む電極及び前記電極を負極として備えた二次電池は、放電容量及びサイクル寿命を更に向上することができる。

【0350】

【実施例】以下、本発明の好ましい実施例を詳細に説明する。

【0351】図3は、水素吸蔵合金の評価に用いられる温度スキャンニング式水素吸蔵放出特性評価装置を示す概略図である。水素ポンベ31は、配管32を通して試料容器33に連結されている。前記配管32は、途中で分岐され、その分岐配管34の端部は真空ポンプ35に

連結されている。圧力計36は、前記分岐配管34からさらに分岐された配管部分34aに取付けられている。前記水素ポンベ31と前記試料容器33の間の配管32部分には、前記ポンベ31側から第1、第2のバルブ37₁、37₂が介装されている。蓄圧容器38は、前記第1、第2のバルブ37₁、37₂間の前記配管32部分に連結されている。前記真空ポンプ35は、第3バルブ37₃を介して前記分岐配管34aに接続されている。ヒータ39は、前記試料容器33に付設されている。熱電対40は、前記試料容器33内に挿入されている。コンピュータ41により制御される温度コントローラ42は、前記熱電対40および前記ヒータ39に接続され、前記熱電対40からの検出温度に基づいて前記ヒータ39の温度調節を行うようになっている。前記コンピュータ41で制御されるレコーダ43は、前記圧力計36および前記温度コントローラ42に接続されている。

【0352】(実施例1～8及び比較例1～2)各元素を下記表1に示す組成になるように秤量し、アルゴンガス雰囲気中、高周波溶解炉にて溶解させることにより水素吸蔵合金インゴットを作製した。得られた合金インゴットを、それぞれ粒径125μm以下に粉碎した。

【0353】(比較例3)各元素を下記表1に示す組成になるように秤量し、アルゴンの雰囲気下で高周波溶解にて合金インゴットを作製した。つづいて、これら合金インゴットを溶融し、得られた溶湯をアルゴン雰囲気中、5m/secの周速度で回転する銅製单ロールの表面に滴下して急冷し、薄片状の水素吸蔵合金を作製し*

*た。ひきつづき、各薄片状水素吸蔵合金に890°Cで12時間の熱処理をアルゴン雰囲気下で施した後、粒径125μm以下となるように粉碎して水素吸蔵合金粉末を作製した。

【0354】次いで、実施例1～8及び比較例1～3の水素吸蔵合金粉末を前述した図3の試料容器33(雰囲気温度80°C)内に収納した。第1バルブ37₁を閉じ、第2、第3のバルブ37₂、37₃を開き、真空ポンプ35を作動して前記配管32および分岐配管34及び蓄圧容器38内の空気を排気した。前記第2、第3のバルブ37₂、37₃を閉じた後、第1バルブ37₁を開いて水素ポンベ31から水素を供給して前記配管32および分岐配管34及び蓄圧容器38内を水素置換した。つづいて、第1バルブ37₁を閉じ、この時点で圧力計36が示す系内の圧力から導入した水素量を算出した。ひきつづき、第2バルブ37₂を開き、水素を前記試料容器33内に供給し、温度を熱電対40でモニターした。その後、前記試料容器33内の温度が一定となるようにコンピュータ41および温度コントローラ42で制御した。この時の前記容器33内の圧力変化を圧力計36により検出してそれをレコーダ43で記録した。

【0355】以上、前記試料容器33内に一定量の水素の導入を開始してから1時間後までの各水素吸蔵合金中に吸蔵された水素量(H/M)を前記容器33内の圧力変化の検出により測定し、その結果を水素吸蔵速度(H/M·h⁻¹)として下記表1に併記する。

【0356】

【表1】

	水素吸蔵合金	水素吸蔵速度(H/M·h ⁻¹)
比較例1	Mg _{0.5} La _{0.5} Ni ₂	0.3
比較例2	Mg _{0.03} La _{0.02} Al _{0.95} Ni ₂	0.01
比較例3	Mg _{0.35} La _{0.3} Ce _{0.3} Ta _{0.05} Ni ₃	0.42
実施例1	Mg _{0.4} La _{0.55} Al _{0.05} Ni _{3.02}	1.15
実施例2	Mg _{0.3} La _{0.6} Ag _{0.1} Ni _{3.4}	1.08
実施例3	Mg _{0.27} La _{0.6} Y _{0.03} V _{0.05} Mo _{0.05} Ni _{3.15}	0.95
実施例4	Mg _{0.34} La _{0.56} Nb _{0.03} Sn _{0.07} Ni _{3.38}	1.05
実施例5	Mg _{0.25} La _{0.65} Si _{0.02} Ga _{0.08} Ni _{3.21}	1.06
実施例6	Mg _{0.23} La _{0.76} V _{0.01} Ni _{3.6}	1.05
実施例7	Mg _{0.23} La _{0.76} V _{0.01} Ni _{3.8}	0.92
実施例8	Mg _{0.35} La _{0.3} Ce _{0.3} Ta _{0.05} Ni ₃	0.85

【0357】前記表1から明らかなように、鋳造法により作製され、かつ前記一般式(1)で表される組成を有する実施例1～8の水素吸蔵合金は、80°Cにおける水素吸蔵速度が比較例1～3の水素吸蔵合金に比べて高いことがわかる。

【0358】比較例1の水素吸蔵合金の水素吸蔵速度が低いのは、La_{1-x}Mg_xNi₂系合金であることによるものである。また、比較例3の水素吸蔵合金は、実施

例8と同様な組成を有するものの、水素吸蔵速度が実施例8に比べて低い。これは、溶湯急冷法で作製したためである。

【0359】(実施例9～15および比較例4)各元素を下記表2に示す組成になるように秤量し、アルゴンガス雰囲気中、高周波溶解炉にて溶解させることにより水素吸蔵合金インゴットを作製した。得られた合金インゴットを、それぞれ粒径125μm以下に粉碎した。

【0360】(比較例5)各元素を下記表2に示す組成になるように秤量し、アルゴンの雰囲気下で高周波溶解にて合金インゴットを作製した。つづいて、これら合金インゴットを溶融し、得られた溶湯をアルゴン雰囲気中、5 m/secの周速度で回転する銅製单ロールの表面に滴下して急冷し、薄片状の水素吸蔵合金を作製した。ひきつづき、各薄片状水素吸蔵合金に890°Cで12時間の熱処理をアルゴン雰囲気下で施した後、粒径1*

*25 μm以下となるように粉碎して水素吸蔵合金粉末を作製した。

【0361】実施例9～15及び比較例4～5の水素吸蔵合金粉末について、前述したのと同様な方法により80°Cでの水素吸蔵速度(H/M·h⁻¹)を測定し、その結果を下記表2に併記する。

【0362】

【表2】

	水素吸蔵合金	水素吸蔵速度(H/M·h⁻¹)
比較例4	Mg0.95La0.05 (Ni0.98Mn0.02)₂	0.06
比較例5	Mg0.35Mn0.65 (Ni0.88Cu0.1Zn0.02)₃.42	0.42
実施例9	Mg0.25La0.65Ce0.1 (Ni0.9Cr0.1)₃.54	0.95
実施例10	Mg0.3Lm0.7 (Ni0.9Cr0.05Cu0.05)₃.15	0.97
実施例11	Mg0.28Lm0.72 (Ni0.94Cr0.05Fe0.01)₃.32	0.91
実施例12	Mg0.31Lm0.68 (Ni0.76Co0.2Mn0.04)₃.02	0.90
実施例13	Mg0.35Mn0.65 (Ni0.88Cu0.1Zn0.02)₃.42	0.93
実施例14	Mg0.24La0.56Pr0.2 (Ni0.85Mn0.1Fe0.05)₃.6	0.90
実施例15	Mg0.24La0.56Pr0.2 (Ni0.85Mn0.1Fe0.05)₃.8	0.78

【0363】前記表2から明らかなように、鋳造法により作製され、かつ前記一般式(2)で表される組成を有する実施例9～15の水素吸蔵合金は、80°Cにおける水素吸蔵速度が比較例4、5の水素吸蔵合金に比べて高いことがわかる。また、比較例5の水素吸蔵合金は、実施例13と同様な組成を有するものの、水素吸蔵速度が実施例13に比べて低い。これは、溶湯急冷法で作製したためである。

【0364】(実施例16～22及び比較例6～8)各元素を下記表3に示す組成になるように秤量し、アルゴンガス雰囲気中で焼結後、融点付近で熱処理することにより水素吸蔵合金インゴットを作製した。得られた合金インゴットを、それぞれ粒径75 μm以下に粉碎した。

【0365】(比較例9)各元素を下記表3に示す組成になるように秤量し、アルゴンの雰囲気下で高周波溶解※

※にて合金インゴットを作製した。つづいて、これら合金インゴットを溶融し、得られた溶湯をアルゴン雰囲気中、5 m/secの周速度で回転する銅製单ロールの表面に滴下して急冷し、薄片状の水素吸蔵合金を作製した。ひきつづき、各薄片状水素吸蔵合金に890°Cで12時間の熱処理をアルゴン雰囲気下で施した後、粒径75 μm以下となるように粉碎して水素吸蔵合金粉末を作製した。

【0366】実施例16～22及び比較例6～9の水素吸蔵合金粉末について、前述したのと同様な方法により80°Cでの水素吸蔵速度(H/M·h⁻¹)を測定し、その結果を下記表3に併記する。

【0367】

【表3】

	水素吸蔵合金	水素吸蔵速度(H/M·h⁻¹)
比較例6	Mg0.67La0.33Ni₃	0.5
比較例7	Mg0.02La0.02Si0.96Ni2.6Cu0.4	0.1
比較例8	Mg0.65La0.25Si0.1Ni0.1Cr2.9	0.1
比較例9	Mg0.4Ce0.3In0.2P0.1Ni1.9Cu1.1Zn0.03	0.3
実施例16	Mg0.67La0.23Al0.1Ni2.5Co0.5	1.2
実施例17	Mg0.57Lm0.33Ag0.2Ni2.2Mn0.8 (Lm; La: 84at% Ce: 10at% Pr: 1at% Nd: 5at%)	1.1
実施例18	Mg0.5Sm0.3Pb0.15Co0.05Ni2.5Cr0.8	0.8
実施例19	Mg0.4Nd0.4Ta0.1Ge0.07B0.03Ni2.3Fe1.1	1.0
実施例20	Mg0.4Ce0.3In0.2P0.1Ni1.9Cu1.1Zn0.03	0.9
実施例21	Mg0.25La0.63Nd0.1Al0.02Ni3.5Cr0.1	1.1
実施例22	Mg0.25La0.63Nd0.1Al0.02Ni3.7Cr0.1	0.8

【0368】前記表3から明らかなように、焼結法により作製され、かつ前記一般式(3)で表される組成を有する実施例16～22の水素吸蔵合金は、80°Cにおける水素吸蔵速度が比較例6～9の水素吸蔵合金に比べて高いことがわかる。

【0369】比較例6の水素吸蔵合金の水素吸蔵速度が低いのは、 $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ni}$ 系合金であることによるものである。また、比較例9の水素吸蔵合金は、実施例20と同様な組成を有するものの、水素吸蔵速度が実施例20に比べて低い。これは、溶湯急冷法で作製したためである。

【0370】(実施例23～44及び比較例10～13、15、17～18)比較的融点の高い合金系であるRNi₃系、RNi₂系、RNi_{1.5}系母合金と、MgNi₂系母合金を高周波溶解炉(アルゴンガス雰囲気)により作製した。得られた各母合金を下記表4～6に示す組成になるように秤量し、アルゴンガス雰囲気中で高温で焼結することにより合金インゴットを作製した。得られた合金インゴットを、それぞれ粒径75μm以下に粉碎した。

【0371】(比較例14、16、19)各元素を下記表4～6に示す組成になるように秤量し、アルゴンの雰囲気下で高周波溶解にて合金インゴットを作製した。つづいて、これら合金インゴットを溶融し、得られた溶湯をアルゴン雰囲気中、5m/secの周速度で回転する銅製单ロールの表面に滴下して急冷し、薄片状の水素吸蔵合金を作製した。ひきつづき、各薄片状水素吸蔵合金*

*に890°Cで12時間の熱処理をアルゴン雰囲気下で施した後、粒径75μm以下となるように粉碎して水素吸蔵合金粉末を作製した。

【0372】得られた実施例23～44及び比較例10～19の水素吸蔵合金粉末から、それぞれ以下に説明する手順で電極を作製した。まず、各合金粉末と電解銅粉末を重量比で1:1の割合で混合し、この混合体1gを錠剤成形機(内径10mm)を用いて圧力10000kgf/cm²の条件にて5分間加圧することによりペレットを作製した。このペレットをニッケル製網体で挿み込み、周辺をスポット溶接し、ニッケルのリード線をスポット溶接することにより合金電極(負極)を作製した。

【0373】得られた負極を、それぞれ対極である焼結式ニッケル電極とともに8規定の水酸化カリウム水溶液にそれぞれ浸漬し、負極容量規制の電池を構成して25°Cの温度下にて充放電サイクル試験を行い、最大放電容量及びサイクル数(放電容量が最大放電容量の80%まで低下した際のサイクル数)を測定した。なお、充放電条件は水素吸蔵合金1g当たり100mAの電流で10時間充電した後、10分間休止し、水素吸蔵合金1g当たり20mAの電流で酸化水銀電極に対して-0.5Vになるまで放電を行うサイクルを繰り返した。その結果を下記表4～表6に併記する。

【0374】

【表4】

	水素吸蔵合金	最大放電容量 (mAh/g)	サイクル寿命
比較例10	Mg _{0.5} La _{0.5} Ni ₂	45	10
比較例11	Mg _{0.67} La _{0.33} Ni ₃	100	15
比較例12	Mg _{0.5} La _{0.5} Ni _{3.5}	150	20
比較例13	Mg _{0.03} La _{0.01} Ge _{0.96} Ni ₂	20	5
比較例14	Mg _{0.27} Mn _{0.53} Nb _{0.08} Sn _{0.12} Ni _{3.25} (Mn:La:37.5at% Ce:50.3at% Pr:5.5at% Nd:6.5at% Sm:0.2at%)	180	75
実施例23	Mg _{0.33} La _{0.5} Al _{0.07} Ni _{3.02}	360	295
実施例24	Mg _{0.3} La _{0.5} Nd _{0.1} V _{0.07} Mn _{0.03} Ni _{3.4}	365	320
実施例25	Mg _{0.27} Mn _{0.53} Nb _{0.08} Sn _{0.12} Ni _{3.25} (Mn:La:37.5at% Ce:50.3at% Pr:5.5at% Nd:6.5at% Sm:0.2at%)	360	335
実施例26	Mg _{0.4} La _{0.4} Al _{0.2} Ni _{3.3}	305	240
実施例27	Mg _{0.25} La _{0.65} Ce _{0.1} Al _{0.02} Ni _{3.6}	355	305
実施例28	Mg _{0.25} La _{0.65} Ce _{0.1} Al _{0.02} Ni _{3.8}	300	250

【0375】

【表5】

	水素吸蔵合金	最大放電容量 (mAh/g)	サイクル寿命
比較例15	Mg 0.95 La 0.05 (Ni 0.98 Mn 0.02) 2	20	20
比較例16	Mg 0.35 Mn 0.65 (Ni 0.7 Cr 0.1 Co 0.2) 3.65	200	180
実施例29	Mg 0.4 La 0.45 Ce 0.15 (Ni 0.9 Cr 0.1) 3.54	320	280
実施例30	Mg 0.3 Lm 0.7 (Ni 0.9 Cr 0.05 Cu 0.05) 3.02	390	245
実施例31	Mg 0.27 Lm 0.73 (Ni 0.85 Cr 0.1 Fe 0.05) 3.22	385	280
実施例32	Mg 0.35 Mn 0.65 (Ni 0.7 Cr 0.1 Co 0.2) 3.65	400	250
実施例33	Mg 0.5 Lm 0.5 (Ni 0.85 Cr 0.05 Zn 0.1) 3.15	270	300
実施例34	Mg 0.25 La 0.55 Pr 0.2 (Ni 0.7 Co 0.2 Cu 0.1) 3.6	380	320
実施例35	Mg 0.25 La 0.55 Pr 0.2 (Ni 0.7 Co 0.2 Cu 0.1) 3.8	320	280

[0376]

* * [表6]

	水素吸蔵合金	最大放電容量 (mAh/g)	サイクル 寿命
比較例10	Mg 0.5 La 0.5 Ni 2	45	10
比較例11	Mg 0.67 La 0.33 Ni 3	100	15
比較例12	Mg 0.5 La 0.5 Ni 3.5	150	20
比較例17	Mg 0.02 La 0.01 In 0.97 Ni 2.8 Cu 0.4	20	10
比較例18	Mg 0.7 La 0.25 Co 0.05 Ni 0.1 Fe 2.9	50	15
比較例19	Mg 0.4 Ce 0.3 In 0.2 P 0.1 Ni 1.9 Cu 1.1 Zn 0.03	100	75
実施例36	Mg 0.67 La 0.23 Al 0.1 Ni 2.5 Co 0.5	180	210
実施例37	Mg 0.57 Lm 0.33 Ab 0.1 Ni 2.2 Mn 0.8 (Lm; La: 84at% Ce: 10at% Pr: 1at% Nd: 5at%)	195	200
実施例38	Mg 0.5 Sm 0.3 Pb 0.15 Co 0.05 Ni 2.5 Cr 0.8	250	150
実施例39	Mg 0.4 Nd 0.4 Ta 0.1 Ge 0.07 B 0.03 Ni 2.3 Fe 1.1	320	160
実施例40	Mg 0.4 Ce 0.3 In 0.2 P 0.1 Ni 1.9 Cu 1.1 Zn 0.03	330	170
実施例41	Mg 0.67 La 0.23 Al 0.1 Ni 2.5 Cu 1.2	175	110
実施例42	Mg 0.4 Gd 0.3 Si 0.25 B 0.05 Ni 1.9 Cr 1.5 Fe 0.03	295	120
実施例43	Mg 0.24 La 0.74 Al 0.02 Ni 3.2 Co 0.3 Cu 0.1	365	320
実施例44	Mg 0.24 La 0.74 Al 0.02 Ni 3.4 Co 0.3 Cu 0.1	320	250

【0377】前記表4から明らかなように、焼結法により作製され、かつ前記一般式(1)で表される組成を有する実施例23～28のニッケル水素二次電池は、比較例10～14の二次電池に比べて最大放電容量及びサイクル寿命の双方が優れていることがわかる。比較例10～12の二次電池の放電容量及びサイクル寿命の双方が劣るのは、負極の水素吸蔵合金がLa_{1-x}Mg_xNi₂系合金もしくはLa_{1-x}Mg_xNi₂系合金であるからである。一方、比較例14の二次電池は、負極に含まれる水素吸蔵合金の組成が実施例25と同様であるものの、放電容量及びサイクル寿命の双方が実施例25に比べて劣る。これは、水素吸蔵合金を溶湯急冷法で作製したためである。

【0378】前記表5から明らかなように、焼結法により作製され、かつ前記一般式(2)で表される組成を有する実施例29～35のニッケル水素二次電池は、比較例15、16の二次電池に比べて最大放電容量及びサイクル寿命の双方が優れていることがわかる。また、比較

例16の二次電池は、負極に含まれる水素吸蔵合金の組成が実施例32と同様であるものの、放電容量及びサイクル寿命の双方が実施例32に比べて劣る。これは、水素吸蔵合金を溶湯急冷法で作製したためである。

【0379】前記表6から明らかなように、焼結法により作製され、かつ前記一般式(3)で表される組成を有する実施例36～44のニッケル水素二次電池は、比較例10～12、17～19の二次電池に比べて最大放電容量及びサイクル寿命の双方が格段に優れていることがわかる。また、比較例19の二次電池は、負極に含まれる水素吸蔵合金の組成が実施例40と同様であるものの、放電容量及びサイクル寿命の双方が実施例40に比べて劣る。これは、水素吸蔵合金を溶湯急冷法で作製したためである。

【0380】(実施例45～55及び比較例20～21)各元素を下記表7に示す組成になるように秤量し、アルゴンの雰囲気中で高周波誘導炉にて溶解することにより13種の合金インゴットを得た。つづいて、これら

合金インゴットに950°Cで3時間の熱処理をアルゴン雰囲気下で施した。得られた合金インゴットを粒径150μm以下となるようにそれぞれ粉碎して水素吸蔵合金粉末を調製した。なお、表7中のミッシュメタル(Lm)は、8.4at%のLa、1.0at%のCe、1at%のPr、5at%のNd及び0.2at%のSmからなるものである。また、ミッシュメタル(Mm)は、27.5at%のLa、50.3at%のCe、5.5at%のPr、16.5at%のNd及び0.2at%のSmからなるものである。

【0381】これら水素吸蔵合金粉末と電解銅粉末とを重量比で1:2になるようにそれぞれ混合し、これら混合体1gを10トン/cm²の圧力で5分間加圧することにより直径12mmの13種のペレットを作製した。これらペレットをニッケル製金網の間にそれぞれ挟み込み、前記金網の周辺をスポット溶接して圧接し、さらにニッケル製リードを前記金網にそれぞれスポット溶接することにより13種の水素吸蔵電極(負極)を製造した。

【0382】得られた各負極を対極である焼結式ニッケル電極と共に容器内の8N-KOH水溶液(電解液)に浸漬して試験セル(実施例45~55及び比較例20~21)を組み立てた。

【0383】(比較例22)以下に説明する水素吸蔵合金粉末を用いること以外は、実施例45~55と同様な試験セルを組み立てた。

10 【0384】各元素を下記表7に示す組成になるように秤量し、アルゴンの雰囲気下で高周波溶解にて合金インゴットを作製した。つづいて、これら合金インゴットを溶融し、得られた浴湯をアルゴン雰囲気中、5m/sの周速度で回転する銅製単ロールの表面に滴下して急冷し、薄片状の水素吸蔵合金を作製した。ひきつづき、各薄片状水素吸蔵合金に890°Cで12時間の熱処理をアルゴン雰囲気下で施した後、粒径150μm以下となるように粉碎して水素吸蔵合金粉末を作製した。

10 【0385】得られた実施例45~55及び比較例20~22の試験セルについて、25°Cの温度下で充放電サイクル試験を行った。充放電条件は、水素吸蔵合金1g当り100mAの電流で5時間充電し、10分間休止した後、水素吸蔵合金1g当り50mAの電流で酸化水銀電極に対して-0.6Vになるまで放電を行うサイクルを繰り返し、最大放電容量及びサイクル寿命(放電容量が最大放電容量の80%まで低下した際のサイクル数)を測定した。その結果を下記表7に併記する。

【0386】また、実施例45~55及び比較例20~22の水素吸蔵合金について、水素吸蔵特性として、ジーベルツ法(JIS H7201)により、60°Cで10気圧未満の水素圧下で圧力-組成等温線を測定し、有効水素吸蔵量(JIS H7003 水素吸蔵合金用語)を求めた。その結果を下記表7に併記する。

【0387】
【表7】

	組成	放電容量 (mAh)	サイクル 寿命	有効水素 吸蔵量 (H/M)
実施例45	Mg 0.31 La 0.69 (Ni 0.8 Co 0.1 Al 0.1) 3.2	405	295	1.15
実施例46	Mg 0.3 La 0.5 Pr 0.2 (Ni 0.8 Mn 0.15 Si 0.05) 3.4	380	320	1.08
実施例47	Mg 0.27 La 0.53 Nd 0.2 (Ni 0.8 Mn 0.1 Co 0.1) 3.05	395	335	1.13
実施例48	Mg 0.25 La 0.75 (Ni 0.85 Co 0.1 Fe 0.05) 3.7	360	295	1.06
実施例49	Mg 0.24 La 0.76 (Ni 0.8 Mn 0.15 Ga 0.05) 3.65	385	305	1.11
実施例50	Mg 0.34 La 0.66 (Ni 0.75 Co 0.1 Mn 0.1 Al 0.05) 3.33	375	290	1.05
実施例51	Mg 0.25 La 0.45 Pr 0.3 (Ni 0.68 Co 0.2 Cu 0.1 Zn 0.02) 3.5	390	300	1.09
実施例52	Mg 0.28 La 0.62 Nd 0.1 (Ni 0.84 Cu 0.1 Sn 0.05 Bi 0.01) 3.3	380	305	1.07
実施例53	Mg 0.22 La 0.78 (Ni 0.74 Co 0.1 Cu 0.1 Mn 0.05 Al 0.01) 3.6	365	300	1.02
実施例54	Mg 0.22 La 0.78 (Ni 0.74 Co 0.1 Cu 0.1 Mn 0.05 Al 0.01) 3.8	330	260	0.95
実施例55	Mg 0.35 Mn 0.65 (Ni 0.75 Mn 0.2 Al 0.05) 3.01	300	250	0.81
比較例20	Mg 0.6 La 0.4 Ni 4.8 Al 0.3	50	150	0.15
比較例21	Mg 0.1 La 0.8 Ce 0.1 Ni 1.1 Sn 0.9	60	100	0.20
比較例22	Mg 0.35 Mn 0.65 (Ni 0.75 Mn 0.2 Al 0.05) 3.01	180	120	0.43

【0388】表7から明らかなように、鋳造法により作製され、かつ前記一般式(4)で表される組成を有する実施例45~55の水素吸蔵合金は、比較例20~22の水素吸蔵合金に比べて有効水素吸蔵量が大きいことがわかる。

【0389】また、実施例45~55の水素吸蔵合金を含む負極を備えた二次電池は、比較例20~22の水素

吸蔵合金を含む負極を備えた二次電池に比べて放電容量及びサイクル寿命を向上できることがわかる。

【0390】(実施例56~65及び比較例23~24)各元素を下記表8に示す組成になるように秤量し、アルゴンの雰囲気中で高周波誘導炉にて溶解し、水冷銅鋳型に注湯・固化することにより合金インゴットを作製した。つづいて、これら合金インゴットに950°Cで3

時間の熱処理をアルゴン雰囲気下で施した。得られた合金インゴットを粒径150μm以下となるようにそれぞれ粉碎して水素吸蔵合金粉末を調製した。なお、表8中のミッシュメタル(Lm)は、90at%のLa、1at%のCe、6at%のPr及び3at%のNdからなるものである。また、ミッシュメタル(Mm)は、34at%のLa、50.8at%のCe、8at%のPr、7at%のNd及び0.2at%のSmからなるものである。

【0391】これら水素吸蔵合金粉末と電解銅粉末とを重量比で1:3になるようにそれぞれ混合し、これら混合体1gを8トン/cm²の圧力で8分間加圧することにより直径10mmの12種のペレットを作製した。これらペレットをニッケル製金網の間にそれぞれ挟み込み、前記金網の周辺をスポット溶接して圧接し、さらにニッケル製リードを前記金網にそれぞれスポット溶接することにより12種の水素吸蔵電極(負極)を製造した。

【0392】得られた各負極を対極である焼結式ニッケル電極と共に容器内の6N-KOH水溶液(電解液)に浸漬して試験セル(実施例56~65及び比較例23~24)を組み立てた。

【0393】(比較例25)以下に説明する水素吸蔵合金粉末を用いること以外は、実施例56~65と同様な試験セルを組み立てた。

【0394】各元素を下記表8に示す組成になるように*

	組成	放電容量 (mAh/g)	サイクル 寿命	有効水素 吸蔵量 (H/MO)
実施例56	La _{0.71} Mg _{0.28} Zr _{0.01} (Ni _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.08} Al _{0.02})3.33	365	350	0.98
実施例57	La _{0.57} Pr _{0.17} Mg _{0.25} Ti _{0.01} (Ni _{0.92} Co _{0.05} Mn _{0.02} Al _{0.01})3.54	370	330	1.00
実施例58	La _{0.75} Mg _{0.24} Hf _{0.01} (Ni _{0.72} Co _{0.15} Mn _{0.05} Al _{0.01} Si _{0.01})3.52	360	345	0.97
実施例59	La _{0.69} Mg _{0.3} Ca _{0.01} (Ni _{0.84} Co _{0.1} Fe _{0.05} Al _{0.01})3.12	355	340	0.97
実施例60	La _{0.5} Mn _{0.24} Mg _{0.24} Zr _{0.02} (Ni _{0.84} Co _{0.1} Mn _{0.05} Ga _{0.01})3.6	345	360	0.95
実施例61	La _{0.5} Mn _{0.24} Mg _{0.24} Zr _{0.02} (Ni _{0.84} Co _{0.1} Mn _{0.05} Ga _{0.01})3.8	315	290	0.85
実施例62	La _{0.5} Mn _{0.25} Mg _{0.24} Ca _{0.01} (Ni _{0.65} Co _{0.25} Mn _{0.05} Zn _{0.05})3.47	350	360	0.98
実施例63	La _{0.58} Mg _{0.32} Zr _{0.1} (Ni _{0.68} Co _{0.1} Ca _{0.1} Mn _{0.1} Sn _{0.02})3.23	340	375	0.94
実施例64	La _{0.63} Mg _{0.27} Ca _{0.05} (Ni _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.08} B _{0.01})3.39	370	350	1.01
実施例65	Mn _{0.6} Mg _{0.35} Zr _{0.05} (Ni _{0.89} Co _{0.01} Mn _{0.05} Cu _{0.05})3.08	305	300	0.83
比較例23	La _{0.3} Mg _{0.7} (Ni _{0.1} Co _{0.6} Al _{0.3})3.25	40	25	0.14
比較例24	La _{0.05} Mg _{0.3} Ca _{0.65} (Ni _{0.5} Mn _{0.5})3.58	160	12	0.75
比較例25	Mn _{0.6} Mg _{0.35} Zr _{0.05} (Ni _{0.89} Co _{0.01} Mn _{0.05} Cu _{0.05})3.08	220	120	0.78

【0398】表8から明らかなように、鋳造法により作製され、かつ前記一般式(5)で表される組成を有する実施例56~65の水素吸蔵合金は、比較例23~25の水素吸蔵合金に比べて有効水素吸蔵量が大きいことがわかる。

【0399】また、実施例56~65の水素吸蔵合金を含む負極を備えた二次電池は、比較例23~25の水素

* 秤量し、アルゴンの雰囲気下で高周波溶解にて合金インゴットを作製した。つづいて、これら合金インゴットを溶融し、得られた溶湯をアルゴン雰囲気中、5m/sの周速度で回転する銅製単ロールの表面に滴下して急冷し、薄片状の水素吸蔵合金を作製した。ひきつづき、各薄片状水素吸蔵合金に890°Cで12時間の熱処理をアルゴン雰囲気下で施した後、粒径150μm以下となるように粉碎して水素吸蔵合金粉末を作製した。

【0395】得られた実施例56~65及び比較例23~25の試験セルについて、25°Cの温度下で充放電サイクル試験を行った。充放電条件は、水素吸蔵合金1g当り200mAの電流で3時間充電し、10分間休止した後、水素吸蔵合金1g当り100mAの電流で酸化水銀電極に対して-0.55Vになるまで放電を行うサイクルを繰り返し、最大放電容量及びサイクル寿命(放電容量が最大放電容量の80%まで低下した際のサイクル数)を測定した。その結果を下記表8に併記する。

【0396】また、実施例56~65及び比較例23~25の水素吸蔵合金について、水素吸蔵特性として、ジーベルツ法(JIS H 7201)により、45°Cで10気圧未満の水素圧下で圧力-組成等温線を測定し、有効水素吸蔵量(JIS H 7003 水素吸蔵合金用語)を求めた。その結果を下記表8に併記する。

【0397】

【表8】

吸蔵合金を含む負極を備えた二次電池に比べて放電容量及びサイクル寿命を向上できることがわかる。

【0400】(実施例66~68及び比較例26)各元素を下記表9に示す組成になるように秤量し、アルゴンの雰囲気中で高周波誘導炉にて溶解し、水冷銅鋳型に注湯・固化することにより4種の合金インゴットを作製した。つづいて、これら合金インゴットに950°Cで3時

間の熱処理をアルゴン雰囲気下で施した。得られた合金インゴットを粒径150μm以下となるようにそれぞれ粉碎して水素吸蔵合金粉末を調製した。なお、表9中のミッシュメタル(Lm)は、前述した表8で説明したのと同様なものである。

【0401】これら水素吸蔵合金粉末から実施例56～65と同様にして水素吸蔵電極(負極)を製造した。

【0402】得られた各負極を対極である焼結式ニッケル電極と共に容器内の6N-KOH水溶液(電解液)に浸漬して試験セル(実施例66～68及び比較例26)を組み立てた。

【0403】得られた実施例66～68及び比較例26の試験セルについて、25°Cの温度下で充放電サイクル*

*試験を行い、最大放電容量及びサイクル寿命(放電容量が最大放電容量の80%まで低下した際のサイクル数)を測定した。その結果を下記表9に併記する。なお、充放電条件は、実施例56～65と同様にした。

【0404】また、実施例66～68及び比較例26の水素吸蔵合金について、水素吸蔵特性として、ジーベルツ法(JIS H7201)により、45°Cで10気圧未満の水素圧下で圧力-組成等温線を測定し、有効水素吸蔵量(JIS H7003水素吸蔵合金用語)を求めた。その結果を下記表9に併記する。

【0405】

【表9】

	組成	放電容量 (mAh)	サイクル 寿命	有効水素 吸蔵量 (H/M)
実施例66	Mg 0.3 Lm 0.65 Ca 0.05 (Ni 0.9 Fe 0.05 Al 0.05) 3.12	360	350	1.00
実施例67	Mg 0.3 Lm 0.6 Ca 0.1 (Ni 0.9 Fe 0.05 Al 0.05) 3.12	355	335	0.99
実施例68	Mg 0.3 Lm 0.5 Ca 0.2 (Ni 0.9 Fe 0.05 Al 0.05) 3.12	345	290	0.98
比較例26	Mg 0.3 Lm 0.35 Ca 0.35 (Ni 0.9 Fe 0.05 Al 0.05) 3.12	300	50	0.92

【0406】表9から明らかなように、Ca量が0.3以下である実施例66～68の水素吸蔵合金は、Ca量が0.3を越える比較例26の合金に比べて有効水素吸蔵量が大きいことがわかる。また、実施例66～68の二次電池は、比較例26の二次電池に比べて放電容量及びサイクル寿命が高いことがわかる。

【0407】(実施例69～78)各元素を下記表10に示す組成になるように秤量し、アルゴンの雰囲気中で高周波誘導炉にて溶解することにより10種の合金インゴットを得た。つづいて、これら合金インゴットに950°C～1000°Cで5時間の熱処理をアルゴン雰囲気下で施した。なお、表10中のミッシュメタル(Lm)は、92at%のLa、4at%のCe、1at%のPr及び3at%のNdからなるものである。

【0408】得られた各合金インゴットを粒径100μm以下となるように粉碎して水素吸蔵合金粉末を調製した。各水素吸蔵合金粉末と電解銅粉末とを重量比で1:2になるように混合し、各混合体1gを10トン/cm²の圧力で5分間加圧することにより直径12mmのペレットを作製した。各ペレットをニッケル製金網の間に挟み込み、前記金網の周辺をスポット溶接して圧接し、さらにニッケル製リードを前記金網にスポット溶接することにより水素吸蔵電極(負極)を製造した。

【0409】得られた各負極を対極である焼結式ニッケル電極と共に容器内の8N-KOH水溶液(電解液)に

浸漬して試験セルを組み立てた。

【0410】得られた実施例69～78の試験セルについて、20°Cの温度下で充放電サイクル試験を行った。充放電条件は、水素吸蔵合金1g当り200mAの電流で2.5時間充電し、10分間休止した後、水素吸蔵合金1g当り100mAの電流で酸化水銀電極に対して-0.7Vになるまで放電を行うサイクルを繰り返し、最大放電容量及びサイクル寿命(放電容量が最大放電容量の80%まで低下した際のサイクル数)を測定した。その結果を下記表11に示す。

【0411】また、実施例69～78の水素吸蔵合金について、水素吸蔵特性として、ジーベルツ法(JIS H7201)により、50°Cで10気圧未満の水素圧下で圧力-組成等温線を測定し、水素放出時のブレードの傾き(JIS H7003水素吸蔵合金用語:ここではブレード領域の直線を水素吸蔵量(H/M)=0と(H/M)=1に延長したときの水素圧をそれぞれP₀、P₁とし、この水素圧P₀とP₁の比とする)を測定した。また、ヒステリシス(JIS H7003水素吸蔵合金用語:ここではブレード領域の中心における水素吸蔵圧(P₀)と水素放出圧(P₁)の比とする)を求めた。これらの結果を下記表11に併記する。

【0412】

【表10】

組成	
実施例69	La 0.7 Mg 0.3 (Ni 0.85 Co 0.15) 3.2
実施例70	La 0.71 Mg 0.29 (Ni 0.77 Co 0.2 Mn 0.03) 3.45
実施例71	La 0.75 Mg 0.25 (Ni 0.82 Co 0.13 Cu 0.05) 3.28
実施例72	La 0.63 Zr 0.1 Mg 0.27 (Ni 0.85 Co 0.1 Cr 0.03 Al 0.02) 3.67
実施例73	La 0.71 Mg 0.29 (Ni 0.97 Mn 0.03) 3.45
実施例74	La 0.71 Mg 0.29 (Ni 0.77 Mn 0.23) 3.45
実施例75	La 0.70 Mg 0.30 (Ni 0.50 Co 0.50) 3.2
実施例76	La 0.70 Mg 0.30 (Ni 0.40 Co 0.60) 3.2
実施例77	La 0.70 Mg 0.30 (Ni 0.65 Co 0.15 Mn 0.20) 3.2
実施例78	La 0.70 Mg 0.30 (Ni 0.55 Co 0.15 Mn 0.30) 3.2

【0413】

* * 【表11】

	プラトーの傾き (P_1/P_0)	ヒステリシス (P_2/P_d)	放電容量 (mAh/g)	サイクル寿命
実施例69	3. 45	2. 6	405	354
実施例70	3. 65	3. 4	390	376
実施例71	2. 95	2. 9	386	380
実施例72	3. 25	2. 8	380	400
実施例73	5. 93	3. 6	350	330
実施例74	7. 20	3. 7	355	325
実施例75	3. 10	3. 2	400	360
実施例76	3. 90	3. 6	360	320
実施例77	3. 50	3. 3	410	355
実施例78	3. 85	3. 7	360	320

【0414】前記表10～11から明らかなように、実施例69～78の水素吸蔵合金は、プラトーの傾き及びヒステリシスの双方が小さく、優れた特性を有することがわかる。また、前記合金を含む負極を備える実施例69～78の二次電池は、放電容量が高く、かつサイクル寿命が長いことがわかる。特に、Coを含有する合金を含む負極を備えた実施例69の二次電池は、Coを含有しない合金を含む負極を備えた実施例73、74の二次電池に比べてサイクル寿命が長く、水素吸蔵合金のプラトーの傾き及びヒステリシスが小さいことがわかる。さらに、Co量が0.5である合金を含有する負極を備える実施例75の二次電池は、Co量が0.5を越える合金を含有する負極を備える実施例76の二次電池に比べてサイクル寿命が長く、水素吸蔵合金のプラトーの傾き及びヒステリシスが小さいことがわかる。また、Mn量が0.2である合金を含有する負極を備える実施例77の二次電池は、Mn量が0.2を越える合金を含有する負極を備える実施例78の二次電池に比べてサイクル寿命が長く、合金のプラトーの傾き及びヒステリシスにも差が見られることがわかる。

【0415】(実施例79～93)各元素を下記表12に示す組成になるように秤量し、アルゴンの雰囲気中で高周波誘導炉にて溶解することにより15種の合金インゴットを得た。つづいて、これら合金インゴットに950℃～1000℃で5時間の熱処理をアルゴン雰囲気下で施した。なお、表12中のミッシュメタル(Lm)の

組成は、9.2 at%のLa、4 at%のCe、1 at%のPr及び3 at%のNdからなるものであり、ミッシュメタル(Mm)の組成は、37.5 at%のLa、45.3 at%のCe、5.5 at%のPr、11.5 at%のNd及び0.2 at%のSmからなるものである。

【0416】得られた各合金インゴットを粒径100μm以下となるように粉碎して水素吸蔵合金粉末を調製した。各水素吸蔵合金粉末と電解銅粉末とを重量比で1:2になるように混合し、各混合体1gを10トン/cm²の圧力で5分間加圧することにより直径12mmのペレットを作製した。各ペレットをニッケル製金網の間に挟み込み、前記金網の周辺をスポット溶接して圧接し、さらにニッケル製リードを前記金網にスポット溶接することにより水素吸蔵電極(負極)を製造した。

【0417】得られた各負極を対極である焼結式ニッケル電極と共に容器内の8N-KOH水溶液(電解液)に浸漬して試験セルを組み立てた。

【0418】得られた実施例79～93の試験セルについて、20℃の温度下で充放電サイクル試験を行った。充放電条件は、水素吸蔵合金1g当り200mAの電流で2.5時間充電し、10分間休止した後、水素吸蔵合金1g当り100mAの電流で酸化水銀電極に対して-0.7Vになるまで放電を行うサイクルを繰り返し、最大放電容量及びサイクル寿命(放電容量が最大放電容量の80%まで低下した際のサイクル数)を測定した。そ

の結果を下記表12に併記する。

[0419]

* [表12]

*

	組成	放電容量 (mA h/g)	サイクル 寿命
実施例79	La 0.47 Lm 0.23 Mg 0.3 (Ni 0.82 Co 0.13 Al 0.03 Si 0.02) 3.15	410	380
実施例80	La 0.73 Mg 0.27 (Ni 0.77 Co 0.02 Mn 0.03) 3.5	380	340
実施例81	Lm 0.75 Mg 0.25 (Ni 0.85 Co 0.1 Cu 0.05) 3.2	378	320
実施例82	La 0.63 Nd 0.1 Mg 0.27 (Ni 0.85 Co 0.1 Cr 0.03 Fe 0.02) 3.7	380	330
実施例83	La 0.64 Ce 0.05 Mg 0.31 (Ni 0.67 Co 0.25 Nb 0.05 B 0.03) 3.4	385	355
実施例84	La 0.68 Pr 0.1 Mg 0.22 (Ni 0.85 Co 0.1 Sn 0.05) 3.6	380	330
実施例85	Lm 0.7 Mg 0.3 (Ni 0.75 Co 0.2 Ga 0.03 P 0.02) 3.65	390	370
実施例86	Lm 0.73 Mg 0.27 (Ni 0.85 Co 0.1 Mn 0.04 B 0.01) 3.42	395	325
実施例87	Lm 0.6 Mm 0.16 Mg 0.24 (Ni 0.8 Co 0.15 Si 0.05) 3.65	380	305
実施例88	Lm 0.76 Mg 0.24 (Ni 0.75 Co 0.1 V 0.1 Mn 0.05) 3.33	375	290
実施例89	(La 0.1 Nd 0.9) 0.73 Mg 0.27 (Ni 0.77 Co 0.2 Mn 0.03) 3.5	360	280
実施例90	Pr 0.73 Mg 0.27 (Ni 0.77 Co 0.2 Mn 0.03) 3.5	355	275
実施例91	(La 0.9 Nd 0.1) 0.73 Mg 0.27 (Ni 0.77 Co 0.2 Mn 0.03) 3.5	405	375
実施例92	Lm 0.67 Mg 0.3 Ce 0.03 (Ni 0.7 Co 0.2 Fe 0.05 Al 0.05) 3.12	380	300
実施例93	La 0.88 Pr 0.1 Mg 0.22 (Ni 0.85 Co 0.1 Sn 0.05) 3.8	330	250

[0420] 表12から明らかなように、実施例79～93の二次電池は、放電容量が高く、サイクル寿命が長いことがわかる。また、希土類元素成分中にLaを含有し、La以外の希土類成分の割合が0.9未満である水素吸蔵合金を含む負極を備えた実施例91の二次電池は、希土類成分中のLaの割合が0.1である水素吸蔵合金を含む負極を備えた実施例89の二次電池、希土類成分中にLaを含有しない水素吸蔵合金を含む負極を備えた実施例90の二次電池及び希土類成分が全てLaである水素吸蔵合金を含む負極を備えた実施例80の二次電池に比較して、放電容量及びサイクル寿命とも優れていることがわかる。

[0421] (実施例94～108) 下記表13に示す組成になるように各元素を秤量し、アルゴン雰囲気中で高周波誘導炉にて溶解し、950°Cで5時間アルゴンガス雰囲気中で熱処理し、合金インゴットを15種類得た。なお、表13中のミッシュメタル(Lm)は、9.2 at%のLa、1 at%のCe、5 at%のPr及び2 at%のNdからなるものである。また、ミッシュメタル(Mm)は、3.4 at%のLa、50.4 at%のCe、9 at%のPr、6 at%のNd及び0.6 at%のSmからなるものである。

[0422] 得られた各合金インゴットを粒径80 μm

以下となるように粉碎し、水素吸蔵合金粉末を作製した。各水素吸蔵合金粉末と電解銅粉末とを重量比で1:3になるようにそれぞれ混合し、これら混合体1gを8トン/cm²の圧力で8分間加圧することにより直径10mmのペレットを作製した。各ペレットをニッケル製金網の間に挟み込み、前記金網の周辺をスポット溶接して圧接し、さらにニッケル製リードを前記金網にスポット溶接することにより水素吸蔵電極(負極)を製造した。

30 [0423] 得られた各負極を対極である焼結式ニッケル電極と共に容器内の8N-KOH水溶液(電解液)に浸漬して試験セルを組み立てた。

[0424] 得られた実施例94～108の試験セルについて、25°Cの温度下で充放電サイクル試験を行った。充放電条件は、水素吸蔵合金1g当り100mAの電流で4.5時間充電し、10分間休止した後、水素吸蔵合金1g当り100mAの電流で酸化水銀電極に対して-0.7Vになるまで放電を行うサイクルを繰り返し、最大放電容量及びサイクル寿命(放電容量が最大放電容量の80%まで低下した際のサイクル数)を測定した。その結果を下記表13に併記する。

[0425]

[表13]

40

	組成	放電容量 (mAh/g)	サイクル 寿命
実施例9 4	$\text{Lm}_{0.71}\text{Mg}_{0.28}\text{Zr}_{0.01}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.08}\text{Al}_{0.01})_{3.3}$	360	385
実施例9 5	$\text{Lm}_{0.54}\text{Pr}_{0.17}\text{Mg}_{0.28}\text{Ti}_{0.01}(\text{Ni}_{0.92}\text{Co}_{0.05}\text{Cu}_{0.02}\text{Al}_{0.01})_{3.42}$	365	370
実施例9 6	$\text{Lm}_{0.71}\text{Mg}_{0.28}\text{Hf}_{0.01}(\text{Ni}_{0.72}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{Si}_{0.01})_{3.38}$	360	365
実施例9 7	$\text{Lm}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ca}_{0.01}(\text{Ni}_{0.79}\text{Co}_{0.15}\text{Fe}_{0.05}\text{Al}_{0.01})_{3.12}$	355	350
実施例9 8	$\text{Lm}_{0.5}\text{Mn}_{0.24}\text{Mg}_{0.24}\text{Zr}_{0.02}(\text{Ni}_{0.74}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.05}\text{Ga}_{0.01})_{3.6}$	345	370
実施例9 9	$\text{Lm}_{0.5}\text{Mn}_{0.24}\text{Mg}_{0.24}\text{Zr}_{0.02}(\text{Ni}_{0.74}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.05}\text{Ga}_{0.01})_{3.8}$	315	300
実施例100	$\text{Lm}_{0.5}\text{Mn}_{0.25}\text{Mg}_{0.24}\text{Ca}_{0.01}(\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{Zn}_{0.05})_{3.52}$	350	380
実施例101	$\text{Lm}_{0.67}\text{Mg}_{0.32}\text{Zr}_{0.01}(\text{Ni}_{0.78}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Sn}_{0.02})_{3.23}$	340	375
実施例102	$\text{Lm}_{0.54}\text{Nd}_{0.17}\text{Mg}_{0.27}\text{Ca}_{0.02}(\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.08}\text{B}_{0.01})_{3.39}$	370	350
実施例103	$\text{Lm}_{0.63}\text{Mg}_{0.32}\text{Zr}_{0.05}(\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.01}\text{Cu}_{0.05}\text{Mn}_{0.05})_{3.08}$	360	360
実施例104	$\text{La}_{0.63}\text{Y}_{0.05}\text{Mg}_{0.3}\text{Zr}_{0.02}(\text{Ni}_{0.77}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Al}_{0.03})_{3.05}$	365	365
実施例105	$\text{La}_{0.63}\text{Ce}_{0.05}\text{Mg}_{0.3}\text{Zr}_{0.02}(\text{Ni}_{0.79}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Si}_{0.01})_{3.05}$	360	370
実施例106	$\text{Lm}_{0.63}\text{Y}_{0.05}\text{Mg}_{0.3}\text{Zr}_{0.02}(\text{Ni}_{0.77}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Al}_{0.03})_{3.05}$	360	375
実施例107	$\text{La}_{0.38}\text{Mn}_{0.25}\text{Y}_{0.05}\text{Mg}_{0.3}\text{Zr}_{0.02}(\text{Ni}_{0.77}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Al}_{0.03})_{3.05}$	355	380
実施例108	$\text{Mm}_{0.6}\text{Mg}_{0.35}\text{Zr}_{0.05}(\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.01}\text{Mn}_{0.07}\text{Cu}_{0.03})_{3.08}$	305	290

【0426】表13から明らかなように、実施例9 4～108の二次電池は、放電容量が高く、サイクル寿命が長いことがわかる。

【0427】(実施例109～117)

＜電極評価＞下記表14に示す組成になるように各元素を秤量し、アルゴン雰囲気中で高周波誘導炉にて溶解することにより9種の合金インゴットを得た。つづいて、実施例117を除く合金インゴットに1000°Cで5時間の熱処理をアルゴン雰囲気下で施した。

【0428】得られた各合金インゴットを粒径7.5 μm以下となるように粉碎して水素吸蔵合金粉末を調製した。各水素吸蔵合金粉末と電解銅粉末とを重量比で1:3になるように混合し、各混合体1gを10トン/cm²の圧力で5分間加圧することにより直径10mmのペレットを作製した。各ペレットをニッケル製金網の間に挟み込み、前記金網の周辺をスポット溶接して圧接し、さらにニッケル製リードを前記金網にスポット溶接することにより水素吸蔵電極(負極)を製造した。

【0429】得られた各負極を対極である焼結式ニッケル電極と共に容器内の8N-KOH水溶液(電解液)に浸漬して試験セルを組み立てた。

【0430】(比較例27)以下に説明する水素吸蔵合金粉末を用いること以外は、実施例109～117と同様な試験セルを組み立てた。

【0431】各元素を下記表14に示す組成になるように秤量し、アルゴンの雰囲気下で高周波溶解にて合金イ

ングットを作製した。つづいて、これら合金インゴットを溶融し、得られた浴湯をアルゴン雰囲気中、5m/sの周速度で回転する銅製单ロールの表面に滴下して急冷し、薄片状の水素吸蔵合金を作製した。ひきつづき、各薄片状水素吸蔵合金に890°Cで12時間の熱処理をアルゴン雰囲気下で施した後、粒径7.5 μm以下となるように粉碎して水素吸蔵合金粉末を作製した。

【0432】得られた実施例109～117及び比較例27の試験セルについて、25°Cの温度下で充放電サイクル試験を行った。充放電条件は、水素吸蔵合金1g当たり100mAの電流で5時間充電し、10分間休止した後、水素吸蔵合金1g当たり50mAの電流で酸化水銀電極に対して-0.6Vになるまで放電を行うサイクルを繰り返し、最大放電容量及びサイクル寿命(放電容量が最大放電容量の80%まで低下した際のサイクル数)を測定した。その結果を下記表14に併記する。

【0433】<Vickers硬度>また、得られた実施例109～117及び比較例27の水素吸蔵合金について、マイクロカッターを用いて厚さ8mmにスライスし、0.25 μmのダイヤモンド・ペースト仕上げを行う鏡面研磨を施し、評価用試料とした。各試料について、AKASHI社製のマイクロ・ヴィッカース硬度計を用い、荷重25gfを15秒間加える条件でVickers硬度を測定し、その結果を下記表14に併記する。

【0434】

【表14】

	組成	Vickers 硬度	放電容量 (mAh/g)	サイクル 寿命
実施例 109	MgO.32 (La0.7Pr0.3)0.68Ni3.04	520	370	315
実施例 110	MgO.23 (La0.9Sm0.1)0.77Ni3.58	473	365	305
実施例 111	MgO.24 (La0.9Gd0.1)0.76Ni3.52	452	362	320
実施例 112	MgO.28 (La0.78Y0.01Pr0.21)0.72Ni3.32	503	365	325
実施例 113	MgO.24 (La0.88Ce0.12)0.76Ni3.6	605	345	310
実施例 114	MgO.2 (La0.64Pr0.36)0.6Ni3.8	545	375	320
実施例 115	MgO.25 (La0.7Ce0.1Pr0.2)0.75Ni3.52	570	360	325
実施例 116	MgO.33 (La0.5Ce0.5)0.67Ni3.02	655	295	275
実施例 117	MgO.35 (La0.54Ce0.2Nd0.26)0.65Ni3.01	715	285	205
比較例 27	MgO.33 (La0.5Ce0.5)0.67Ni3.23	755	200	120

【0435】前記表14から明らかなように、鋳造法により作製され、かつ前記一般式(8)で表される組成を有する実施例109～117の二次電池は、比較例27の二次電池に比べて大きな放電容量を有し、かつサイクル寿命が長いことがわかる。また、ヴィッカース硬度が700Hv未満である水素吸蔵合金を含む負極を備えた実施例109～116の二次電池は、ヴィッカース硬度が700Hv以上である水素吸蔵合金を含む負極を備えた実施例117の二次電池に比べてサイクル寿命が長いことがわかる。

【0436】(実施例118～126)

＜電極評価＞下記表15に示す組成になるように各元素を秤量し、アルゴン雰囲気中で高周波誘導炉にて溶解することにより9種の合金インゴットを得た。つづいて、実施例126を除く合金インゴットに1000°Cで5時間の熱処理をアルゴン雰囲気下で施した。

【0437】得られた各合金インゴットを粒径75μm以下となるように粉碎して水素吸蔵合金粉末を調製した。各水素吸蔵合金粉末と電解銅粉末とを重量比で1:3になるように混合し、各混合体1gを10トン/cm²の圧力で5分間加圧することにより直径10mmのペレットを作製した。各ペレットをニッケル製金網の間に挟み込み、前記金網の周辺をスポット溶接して圧接し、さらにニッケル製リードを前記金網にスポット溶接することにより水素吸蔵電極(負極)を製造した。

【0438】得られた各負極を対極である焼結式ニッケル電極と共に容器内の8N-KOH水溶液(電解液)に40浸漬して試験セルを組み立てた。

【0439】(比較例28)以下に説明する水素吸蔵合金粉末を用いること以外は、実施例118～126と同様な試験セルを組み立てた。

【0440】各元素を下記表15に示す組成になるよう秤量し、アルゴンの雰囲気下で高周波溶解にて合金インゴットを作製した。つづいて、これら合金インゴットを溶融し、得られた浴湯をアルゴン雰囲気中、5m/sの周速度で回転する銅製単ロールの表面に滴下して急冷し、薄片状の水素吸蔵合金を作製した。ひきつづき、各薄片状水素吸蔵合金に890°Cで12時間の熱処理をアルゴン雰囲気下で施した後、粒径75μm以下となるように粉碎して水素吸蔵合金粉末を作製した。

【0441】得られた実施例118～126及び比較例28の試験セルについて、25°Cの温度下で充放電サイクル試験を行った。充放電条件は、水素吸蔵合金1g当たり100mAの電流で5時間充電し、10分間休止した後、水素吸蔵合金1g当たり50mAの電流で酸化水銀電極に対して-0.6Vになるまで放電を行なうサイクルを繰り返し、最大放電容量及びサイクル寿命(放電容量が最大放電容量の80%まで低下した際のサイクル数)を測定した。その結果を下記表16に示す。

【0442】< Vickers 硬度> また、得られた実施例118～126及び比較例28の水素吸蔵合金について、前述した実施例109～117で説明したのと同様にしてVickers硬度を測定し、その結果を下記表16に併記する。

【0443】

【表15】

組成	
実施例 118	Mg 0.32 (La 0.7 Nd 0.3) 0.68 (Ni 0.9 Co 0.1) 3.04
実施例 119	Mg 0.23 (La 0.9 Sm 0.1) 0.77 (Ni 0.7 Co 0.2 Fe 0.05 Al 0.05) 3.12
実施例 120	Mg 0.21 (La 0.9 Gd 0.1) 0.79 (Ni 0.48 Co 0.5 B 0.02) 3.55
実施例 121	Mg 0.28 (La 0.88 Y 0.01 Pr 0.11) 0.72 (Ni 0.79 Co 0.15 Fe 0.05 Al 0.01) 3.32
実施例 122	Mg 0.24 (La 0.9 Ce 0.1) 0.76 (Ni 0.74 Cu 0.2 Mn 0.05 Ga 0.01) 3.6
実施例 123	Mg 0.21 (La 0.64 Pr 0.36) 0.79 (Ni 0.88 Co 0.1 Cu 0.1 Mn 0.1 Sn 0.02) 3.8
実施例 124	Mg 0.25 (La 0.64 Ce 0.1 Pr 0.26) 0.75 (Ni 0.75 Co 0.15 Mn 0.05 Zn 0.05) 3.52
実施例 125	Mg 0.33 (La 0.5 Ce 0.5) 0.67 (Ni 0.78 Co 0.1 Cu 0.1 Si 0.02) 3.02
実施例 126	Mg 0.35 (La 0.54 Ce 0.2 Nd 0.26) 0.65 (Ni 0.51 Co 0.1 Fe 0.3 Al 0.01) 3.01
比較例 28	Mg 0.33 (La 0.5 Ce 0.5) 0.67 (Ni 0.78 Co 0.1 Cu 0.1 Si 0.02) 3.28

【0444】

【表16】

	Vickers 硬度	放電容量 (mAh/g)	サイクル 寿命
実施例 118	480	390	305
実施例 119	483	380	307
実施例 120	412	402	299
実施例 121	553	385	325
実施例 122	545	375	310
実施例 123	645	335	300
実施例 124	570	380	330
実施例 125	605	305	285
実施例 126	720	285	200
比較例 28	750	220	130

【0445】前記表15、表16から明らかなように、鋳造法により作製され、かつ前記一般式(9)で表される組成を有する実施例118～126の二次電池は、比較例28の二次電池に比べて大きな放電容量を有し、かつサイクル寿命が長いことがわかる。また、ヴィッカース硬度が700 Hv未満である水素吸蔵合金を含む負極を備えた実施例118～125の二次電池は、ヴィッカース硬度が700 Hv以上である水素吸蔵合金を含む負極を備えた実施例126の二次電池に比べてサイクル寿命が長いことがわかる。

【0446】(実施例127～140及び比較例29～31)最終的に表17に示す組成比になるように歩留まりを見込んで各元素を秤量し、アルゴン雰囲気中で高周*

$$\text{維持率} (\%) = \{C(50^\circ\text{C}) / C(25^\circ\text{C})\} \times 100 \quad (i)$$

前記(i)式において、C(50°C)は50°Cでの充放電試験における50サイクル目の放電容量、C(25°C)は25°Cでの充放電試験における50サイクル目の

*波溶解炉にて溶解させることにより合金インゴットを作製した。得られた各インゴットに1000°Cで5時間熱処理をアルゴン雰囲気下で施すことにより下記表17に示す組成の水素吸蔵合金インゴットを得た。

【0447】前記各水素吸蔵合金インゴットを粉碎し、粒径7.5 μm以下にふるい分けた後、以下に説明する手順で電極を作製した。まず、各合金粉末600mgに5重量%に調製したPVA(ポリビニルアルコール)水溶液150 μlを添加し、十分に混練してペースト状にし、端子を取り付けた2cm角の発泡メタルに均一になるよう塗り込み、大気中で十分に乾燥させた後、真空乾燥させた。次いで、2t/cm²の圧力でプレスし、合金電極(負極)を作製した。

【0448】得られた負極を、対極である焼結式ニッケル電極とともに8規定の水酸化カリウム水溶液に浸漬し、各温度下(25°C及び50°C)において充放電試験を行った。充放電条件は、各温度において水素吸蔵合金1g当たり100mAの電流で5時間充電した後、10分間休止し、水素吸蔵合金1g当たり50mAの電流で酸化水銀の参照電極に対して-0.6Vになるまで放電を行い、再び10分間休止を行うというものにした。25°C及び50°Cにおける放電容量から下記(i)式に従って50°Cにおける放電容量維持率(%)を測定し、その結果を下記表18に示す。

【0449】

放電容量を示す。

【0450】

【表17】

水素吸蔵合金の組成	
実施例 127	Mg 0.34 (La 0.72 Ce 0.15 Pr 0.03 Nd 0.10) 0.65 Ca 0.01 (Ni 0.79 Fe 0.01 Al 0.02) 3.32
実施例 128	Mg 0.23 (La 0.92 Ce 0.02 Pr 0.03 Nd 0.05) 0.24 Ti 0.02 Zr 0.01 (Ni 0.77 Sn 0.02 Cu 0.02 Si 0.01) 3.55
実施例 129	Mg 0.29 (La 0.89 Ce 0.07 Nd 0.04) 0.68 Zr 0.02 (Ni 0.74 Mn 0.24 B 0.01 Zn 0.01) 3.03
実施例 130	Mg 0.32 (La 0.86 Ce 0.05 Pr 0.01 Nd 0.07) 0.63 Hf 0.05 (Ni 0.79 Ce 0.1) 3.19
実施例 131	Mg 0.33 (La 0.86 Ce 0.10 Pr 0.02 Nd 0.01 Sm 0.01) 0.66 Hf 0.01 (Ni 0.64 Co 0.21 Mn 0.1 Al 0.05) 3.32
実施例 132	Mg 0.25 (La 0.82 Ce 0.14 Pr 0.02 Nd 0.01 Sm 0.01) 0.72 Ca 0.02 Zr 0.01 (Ni 0.84 Mn 0.1 Cu 0.03 Si 0.02 B 0.01) 3.53
実施例 133	Mg 0.34 (La 0.792 Ce 0.168 Pr 0.02 Nd 0.02) 0.63 Hf 0.02 (Ni 0.93 Fe 0.02 Ga 0.04 Cu 0.01) 3.3
実施例 134	Mg 0.17 (La 0.738 Ce 0.162 Pr 0.05 Nd 0.05) 0.78 Zr 0.01 Ca 0.04 (Ni 0.75 Mn 0.18 Al 0.05 Fe 0.01 Sn 0.01) 3.56
実施例 135	Mg 0.38 (La 0.75 Ce 0.14 Pr 0.05 Nd 0.02 Sm 0.04) 0.55 Ti 0.04 Zr 0.03 (Ni 0.83 Al 0.13 Zn 0.01 B 0.01 Fe 0.02) 3.66
実施例 136	Mg 0.22 (La 0.83 Ce 0.10 Pr 0.01 Nd 0.04 Sm 0.02) 0.67 Hf 0.07 Ca 0.04 (Ni 0.74 Sn 0.22 Cu 0.02 Si 0.01 B 0.01) 3.75
実施例 137	Mg 0.16 (La 0.74 Ce 0.13 Pr 0.08 Nd 0.03 Sm 0.02) 0.60 Ca 0.01 Ti 0.03 (Ni 0.69 Mn 0.39 Al 0.06 Sn 0.02) 3.69
実施例 138	Mg 0.34 (La 0.72 Ce 0.15 Pr 0.03 Nd 0.10) 0.65 Ca 0.01 (Ni 0.79 Fe 0.01 Al 0.02) 3.32
実施例 139	Mg 0.47 (La 0.84 Ce 0.04 Pr 0.08 Nd 0.02 Sm 0.02) 0.52 Hf 0.01 (Ni 0.78 Mn 0.19 Al 0.03) 3.87
実施例 140	Mg 0.28 (La 0.74 Ce 0.19 Pr 0.03 Nd 0.03 Sm 0.01) 0.68 Ca 0.03 Zr 0.01 (Ni 0.88 Sn 0.08 Cu 0.01 Si 0.02 B 0.01) 3.92
比較例 29	Mg 0.65 (La 0.36 Ce 0.52 Pr 0.03 Nd 0.08 Sm 0.01) 0.27 Ca 0.08 (Ni 0.68 Mn 0.02 Al 0.08 Fe 0.02 Ga 0.02) 4.6
比較例 30	Mg 0.53 (La 0.22 Ce 0.67 Pr 0.02 Nd 0.03) 0.27 Ti 0.01 (Ni 0.57 Ga 0.34 Zn 0.02 Si 0.07) 4.2
比較例 31	Mg 0.2 (La 0.08 Ce 0.77 Pr 0.04 Nd 0.08 Sm 0.03) 0.2 Zr 0.02 Ti 0.04 (Ni 0.65 Fe 0.02 Ga 0.15 Cu 0.1) 2.8

【0451】

【表18】

	50°Cにおける放電容量維持率(%)
実施例 127	83
実施例 128	86
実施例 129	87
実施例 130	86
実施例 131	87
実施例 132	85
実施例 133	85
実施例 134	83
実施例 135	82
実施例 136	82
実施例 137	84
実施例 138	83
実施例 139	80
実施例 140	82
比較例 29	77
比較例 30	74
比較例 31	67

【0452】表17～18から明らかなように、R2中のCe含有量が20重量%未満である水素吸蔵合金を含む負極を備えた実施例127～140の二次電池は、R2中のCe含有量が20重量%を越える水素吸蔵合金を含む負極を備えた比較例29～31に比較して、高温に

した際の放電容量の低下を抑制できることがわかる。

【0453】(実施例141～150及び比較例32～

20 35)最終的に表19に示す組成比になるよう歩留まりを見込んで各元素を秤量し、アルゴンの雰囲気下で高周波溶解にて合金インゴットを作製した。つづいて、これら合金インゴットを溶融し、得られた浴湯をアルゴン雰囲気中、5m/secの周速度で回転する銅製单ロールの表面に滴下して急冷し、薄片状の水素吸蔵合金を得た。ひきつづき、各薄片状水素吸蔵合金に890°Cで12時間の熱処理をアルゴン雰囲気下で施した。

【0454】得られた薄片状の水素吸蔵合金を粉碎し、粒径75μm以下にふるい分けた後、前述した実施例1

30 27～140で説明したのと同様にして水素吸蔵合金電極(負極)を作製した。

【0455】得られた負極を、対極である焼結式ニッケル電極とともに8規定の水酸化カリウム水溶液に浸漬し、各温度下(25°C及び50°C)において充放電試験を行った。充放電条件は、前述した実施例127～140で説明したのと同様にした。25°C及び50°Cにおける放電容量から前述した(i)式に従って50°Cにおける放電容量維持率(%)を測定し、その結果を下記表20に示す。

40 【0456】

【表19】

水素吸蔵合金の組成	
実施例141	Mg 0.30 (Y 0.01 La 0.91 Ce 0.05 Pr 0.02 Sm 0.01) 0.69 Ca 0.01 (Ni 0.77 Mn 0.02 Co 0.15 Al 0.05 B 0.01) 3.05
実施例142	Mg 0.19 (La 0.83 Ce 0.11 Pr 0.04 Nd 0.01 Sm 0.01) 0.79 Ti 0.01 Hf 0.01 (Ni 0.84 Fe 0.01 Sn 0.05 Cu 0.10) 3.53
実施例143	Mg 0.30 (La 0.89 Ce 0.08 Pr 0.02 Eu 0.01) 0.69 Zr 0.01 (Ni 0.88 Co 0.10 Ga 0.01 Si 0.01) 3.30
実施例144	Mg 0.15 (La 0.92 Ce 0.03 Pr 0.04 Gd 0.01) 0.60 Ca 0.01 Ti 0.05 Zr 0.08 Hf 0.05 (Ni 0.82 Fe 0.01 Zn 0.01 Cu 0.15 B 0.01) 3.10
実施例145	Mg 0.12 (La 0.76 Ce 0.17 Pr 0.05 Tb 0.01 Lu 0.01) 0.87 Zr 0.01 (Ni 0.82 Co 0.15 Mn 0.01 Al 0.01 B 0.01) 3.57
実施例146	Mg 0.38 (La 0.72 Ce 0.19 Pr 0.08 Dy 0.01) 0.60 Ca 0.01 Hf 0.01 (Ni 0.65 Fe 0.10 Co 0.10 Al 0.05 Cu 0.10) 3.01
実施例147	Mg 0.36 (La 0.78 Ce 0.15 Pr 0.07) 0.62 Ti 0.01 Hf 0.01 (Ni 0.78 Mn 0.05 Fe 0.10 Al 0.05 Zn 0.01 Si 0.01) 3.05
実施例148	Mg 0.12 (La 0.74 Ce 0.15 Pr 0.07 Nd 0.01 Ho 0.01) 0.73 Zr 0.05 Ca 0.05 Hf 0.05 (Ni 0.85 Mn 0.15 Co 0.20 Al 0.10 Cu 0.10) 3.78
実施例149	Mg 0.46 (La 0.87 Ce 0.02 Pr 0.08 Nd 0.02 Er 0.01) 0.53 Zr 0.01 (Ni 0.82 Fe 0.01 Co 0.10 Ga 0.01 Sn 0.05 B 0.01) 3.12
実施例150	Mg 0.05 (La 0.88 Ce 0.02 Pr 0.08 Tm 0.01 Yb 0.01) 0.94 Ti 0.01 (Ni 0.80 Mn 0.05 Co 0.10 Al 0.05 Zn 0.10 Cu 0.10) 3.90
比較例32	Mg 0.05 (Y 0.01 La 0.50 Ce 0.45 Pr 0.02 Nd 0.02) 0.55 Ca 0.40 (Ni 0.20 Mn 0.20 Al 0.30 Zn 0.20 Si 0.10) 2.80
比較例33	Mg 0.25 (La 0.66 Ce 0.27 Pr 0.02 Sm 0.01 Dy 0.01 Ho 0.01 Yb 0.01 Lu 0.01) 0.65 Ti 0.10 (Ni 0.79 Mn 0.21) 4.05 (M; Mn 0.05 Al 0.05 Sn 0.10 B 0.01)
比較例34	Mg 0.20 (La 0.15 Ce 0.25 Pr 0.04 Nd 0.03 Sm 0.01 Gd 0.01 Er 0.01) 0.70 Hf 0.01 (Ni 0.84 Fe 0.10 Co 0.15 Cu 0.20 B 0.01) 3.21
比較例35	Mg 0.60 (La 0.50 Ce 0.35 Pr 0.07 Nd 0.03 Sm 0.02 Eu 0.01 Tb 0.01 Tm 0.01) 0.39 Hf 0.01 (Ni 0.89 Mn 0.21 Co 0.10) 3.50 (M; Fe 0.10 Ga 0.01 Cu 0.10)

【0457】

〔表20〕

	50°Cにおける放電容量維持率(%)
実施例141	87
実施例142	84
実施例143	86
実施例144	81
実施例145	85
実施例146	82
実施例147	83
実施例148	84
実施例149	82
実施例150	79
比較例32	42
比較例33	38
比較例34	43
比較例35	34

【0458】表19～20から明らかなように、R2中のCe含有量が20重量%未満である水素吸蔵合金を含む負極を備えた実施例141～150の二次電池は、R2中のCe含有量が20重量%を越える水素吸蔵合金を含む負極を備えた比較例32～35に比較して、高温にした際の放電容量の低下を抑制できることがわかる。また、実施例141～150の二次電池の負極に含まれる水素吸蔵合金は、急速法によって作製されたものである。一方、前述した実施例127～140の負極に含まれる水素吸蔵合金は、鋳造法によって作製されており、冷却速度が実施例141～150に比較して緩慢である。前記表16～19から明らかなように、この実施例141～150の二次電池は、実施例127～140の二次電池と比較して遜色ない放電容量が得られることが

わかる。実施例141～150の二次電池のようにローラ急冷法等の急冷凝固により水素吸蔵合金を作製しても20 50°Cでの放電容量維持率が高いのは、R2中のCe含有量が20重量%未満である組成を有することにより急速冷法によっても面欠陥の少ない水素吸蔵合金が得られるためであると推測される。

【0459】(実施例151～163、参照例1～4及び比較例36)最終的に表21に示す組成比になるよう25 に歩留まりを見込んで各元素を秤量し、アルゴン雰囲気中で高周波溶解炉にて溶解させることにより合金インゴットを作製した。得られた各インゴットに1000°Cで5時間熱処理をアルゴン雰囲気下で施すことにより下記

30 表21に示す組成の水素吸蔵合金インゴットを得た。

【0460】前記各水素吸蔵合金インゴットを粉碎し、粒径75μm以下にふるい分けた後、前述した実施例127～140で説明したのと同様にして水素吸蔵合金電極(負極)を作製した。

【0461】得られた負極を、対極である焼結式ニッケル電極とともに8規定の水酸化カリウム水溶液に浸漬し、各温度下(25°C及び50°C)において充放電試験を行った。充放電条件は、前述した実施例127～140で説明したのと同様にした。25°C及び50°Cにおける放電容量から前述した(i)式に従って50°Cにおける放電容量維持率(%)を測定し、その結果を下記表2

2に示す。なお、表22には、前述した(I)式: m = 125y + 20より算出した許容され得るCe含有量m(重量%)及び実際の水素吸蔵合金のR3に含まれるCe量(重量%)を併記する。

【0462】

〔表21〕

水素吸蔵合金の組成	
実施例151	Mg 0.31 (La 0.87 Ce 0.09 Pr 0.02 Nd 0.01 Sm 0.01) 0.67 Ti 0.02 (Ni 0.78 Co 0.1 Mn 0.1 Sn 0.02) 3.12
実施例152	Mg 0.31 (La 0.81 Ce 0.15 Pr 0.02 Nd 0.01 Sm 0.01) 0.67 Ti 0.02 (Ni 0.78 Co 0.1 Mn 0.1 Sn 0.02) 3.12
実施例153	Mg 0.31 (La 0.69 Ce 0.27 Pr 0.02 Nd 0.01 Sm 0.01) 0.67 Ti 0.02 (Ni 0.78 Co 0.1 Mn 0.1 Sn 0.02) 3.12
参照例1	Mg 0.31 (La 0.61 Ce 0.35 Pr 0.02 Nd 0.01 Sm 0.01) 0.67 Ti 0.02 (Ni 0.78 Co 0.1 Mn 0.1 Sn 0.02) 3.12
実施例154	Mg 0.31 (La 0.87 Ce 0.09 Pr 0.02 Nd 0.01 Sm 0.01) 0.67 Ti 0.02 (Ni 0.65 Co 0.2 Mn 0.1 Al 0.05) 3.05
実施例155	Mg 0.31 (La 0.74 Ce 0.22 Pr 0.02 Nd 0.01 Sm 0.01) 0.67 Ti 0.02 (Ni 0.65 Co 0.2 Mn 0.1 Al 0.05) 3.05
実施例156	Mg 0.31 (La 0.56 Ce 0.40 Pr 0.02 Nd 0.01 Sm 0.01) 0.67 Ti 0.02 (Ni 0.65 Co 0.2 Mn 0.1 Al 0.05) 3.05
参照例2	Mg 0.31 (La 0.49 Ce 0.47 Pr 0.02 Nd 0.01 Sm 0.01) 0.67 Ti 0.02 (Ni 0.65 Co 0.2 Mn 0.1 Al 0.05) 3.05
実施例157	Mg 0.31 (La 0.81 Ce 0.15 Pr 0.02 Nd 0.01 Sm 0.01) 0.67 Ti 0.02 (Ni 0.51 Co 0.37 Al 0.05 Cu 0.07) 3.08
実施例158	Mg 0.31 (La 0.57 Ce 0.39 Pr 0.02 Nd 0.01 Sm 0.01) 0.67 Ti 0.02 (Ni 0.51 Co 0.37 Al 0.05 Cu 0.07) 3.08
実施例159	Mg 0.31 (La 0.33 Ce 0.63 Pr 0.02 Nd 0.01 Sm 0.01) 0.67 Ti 0.02 (Ni 0.51 Co 0.37 Al 0.05 Cu 0.07) 3.08
参照例3	Mg 0.31 (La 0.24 Ce 0.72 Pr 0.02 Nd 0.01 Sm 0.01) 0.67 Ti 0.02 (Ni 0.51 Co 0.37 Al 0.05 Cu 0.07) 3.08
実施例160	Mg 0.31 (La 0.61 Ce 0.35 Pr 0.02 Nd 0.01 Sm 0.01) 0.67 Ti 0.02 (Ni 0.65 Co 0.2 Mn 0.1 Al 0.05) 3.05
実施例161	Mg 0.28 (La 0.45 Ce 0.5 Pr 0.02 Nd 0.02) 0.69 Zr 0.03 (Ni 0.61 Co 0.11 Ga 0.03 Zn 0.04) 3.42
実施例162	Mg 0.33 (La 0.76 Ce 0.19 Pr 0.02 Sm 0.02) 0.62 Hf 0.05 (Ni 0.81 Co 0.12 Al 0.02 Cu 0.01 Si 0.04) 3.22
実施例163	Mg 0.27 (La 0.66 Ce 0.30 Pr 0.02 Nd 0.01 Sm 0.01) 0.62 Ca 0.01 (Ni 0.79 Co 0.16 Al 0.02 Fe 0.02 B 0.01) 3.35
比較例36	Mg 0.5 (La 0.3 Ce 0.65 Pr 0.02 Nd 0.02) 0.43 Ca 0.05 Ti 0.02 (Ni 0.74 Co 0.23 Mn 0.02 Al 0.01) 3.35
参照例4	Mg 0.34 (La 0.5 Ce 0.41 Pr 0.03 Nd 0.03 Sm 0.03) 0.63 Ca 0.03 (Ni 0.83 Co 0.11 Fe 0.03 Si 0.02 B 0.01) 3.21

【0463】

20【表22】

	Ce量m (重量%)	合金のR中の Ce含有量 (重量%)	50°Cにおける 放電容量維持率 (%)
実施例151	32.5	9	87
実施例152	32.5	15	87
実施例153	32.5	27	86
参照例1	32.5	35	68
実施例154	45	9	86
実施例155	45	22	87
実施例156	45	40	85
参照例2	45	47	65
実施例157	66.25	15	85
実施例158	66.25	39	83
実施例159	66.25	63	84
参照例3	66.25	72	69
実施例160	45	35	88
実施例161	57.5	50	83
実施例162	35	19	84
実施例163	40	30	84
比較例36	48.75	66	68
参照例4	33.75	41	75

【0464】表21～22から明らかなように、R3中のCe含有量が前述した(1)式から算出される値(m重量%)よりも少ない水素吸蔵合金を含む負極を備えた実施例151～153の二次電池は、R3中のCe含有量がm重量%よりも多い水素吸蔵合金を含む負極を備えた参照例1の二次電池に比較して、高温環境下における放電容量の低下を抑制できることがわかる。また、実施例154～156及び参照例2の二次電池における特性の比較並びに実施例157～159及び参照例3の二次電池における特性の比較から、Co含有量を変化させた場合にも同様な傾向を有することがわかる。さらに、実

40 施例160～163のように各元素の原子比や、元素の種類を異ならせた場合にもR3中のCe含有量がm重量%よりも少ないと、高温での放電容量の低下を抑制できることがわかる。

【0465】(実施例164～175及び比較例37～43)最終的に表23に示す組成比になるように歩留まりを見込んで各元素を秤量し、アルゴンの雰囲気下で高周波溶解にて合金インゴットを作製した。つづいて、これら合金インゴットを溶融し、得られた溶湯をアルゴン雰囲気中、5m/secの周速度で回転する銅製单ロールの表面に滴下して急冷し、薄片状の水素吸蔵合金を得

た。ひきつづき、各薄片状水素吸蔵合金に890°Cで12時間の熱処理をアルゴン雰囲気下で施した。

【0466】得られた薄片状の水素吸蔵合金を粉碎し、粒径75μm以下によるい分けた後、前述した実施例127~140で説明したのと同様にして水素吸蔵合金電極(負極)を作製した。

【0467】得られた負極を、対極である焼結式ニッケル電極とともに8規定の水酸化カリウム水溶液に浸漬し、各温度下(25°C及び50°C)において充放電試験を行った。充放電条件は、前述した実施例127~14*10

*0で説明したのと同様にした。25°C及び50°Cにおける放電容量から前述した(i)式に従って50°Cにおける放電容量維持率(%)を測定し、その結果を下記表24に示す。なお、表24には、前述した(I)式; m = 125y + 20より算出した許容され得るCe含有量m(重量%)及び実際の水素吸蔵合金のR3に含まれるCe量(重量%)を併記する。

【0468】

【表23】

水素吸蔵合金の組成	
実施例164	Mg 0.29 (La 0.89 Ce 0.05 Pr 0.03 Nd 0.02 Sm 0.01) 0.70 Hf 0.01 (Ni 0.26 Co 0.08 Al 0.05 Cu 0.01) 328
実施例165	Mg 0.29 (La 0.84 Ce 0.10 Pr 0.03 Nd 0.02 Sm 0.01) 0.70 Hf 0.01 (Ni 0.26 Co 0.08 Al 0.05 Cu 0.01) 328
実施例166	Mg 0.29 (La 0.67 Ce 0.27 Pr 0.03 Nd 0.02 Sm 0.01) 0.70 Hf 0.01 (Ni 0.26 Co 0.08 Al 0.05 Cu 0.01) 328
比較例37	Mg 0.29 (La 0.59 Ce 0.35 Pr 0.03 Nd 0.02 Sm 0.01) 0.70 Hf 0.01 (Ni 0.26 Co 0.08 Al 0.05 Cu 0.01) 328
実施例167	Mg 0.29 (La 0.87 Ce 0.07 Pr 0.03 Nd 0.02 Sm 0.01) 0.70 Hf 0.01 (Ni 0.23 Fe 0.01 Co 0.25 B 0.01) 332
実施例168	Mg 0.29 (La 0.73 Ce 0.21 Pr 0.03 Nd 0.02 Sm 0.01) 0.70 Hf 0.01 (Ni 0.23 Fe 0.01 Co 0.25 B 0.01) 332
実施例169	Mg 0.29 (La 0.49 Ce 0.45 Pr 0.03 Nd 0.02 Sm 0.01) 0.70 Hf 0.01 (Ni 0.23 Fe 0.01 Co 0.25 B 0.01) 332
比較例38	Mg 0.29 (La 0.39 Ce 0.55 Pr 0.03 Nd 0.02 Sm 0.01) 0.70 Hf 0.01 (Ni 0.23 Fe 0.01 Co 0.25 B 0.01) 332
実施例170	Mg 0.29 (La 0.76 Ce 0.18 Pr 0.03 Nd 0.02 Sm 0.01) 0.70 Hf 0.01 (Ni 0.59 Co 0.38 Sn 0.01 Cu 0.01 Si 0.01) 331
実施例171	Mg 0.29 (La 0.54 Ce 0.40 Pr 0.03 Nd 0.02 Sm 0.01) 0.70 Hf 0.01 (Ni 0.59 Co 0.38 Sn 0.01 Cu 0.01 Si 0.01) 331
実施例172	Mg 0.29 (La 0.33 Ce 0.61 Pr 0.03 Nd 0.02 Sm 0.01) 0.70 Hf 0.01 (Ni 0.59 Co 0.38 Sn 0.01 Cu 0.01 Si 0.01) 331
比較例39	Mg 0.29 (La 0.23 Ce 0.71 Pr 0.03 Nd 0.02 Sm 0.01) 0.70 Hf 0.01 (Ni 0.59 Co 0.38 Sn 0.01 Cu 0.01 Si 0.01) 331
実施例173	Mg 0.32 (Y 0.01 La 0.65 Ce 0.30 Pr 0.02 Sm 0.01 Er 0.01) 0.67 Zr 0.01 (Ni 0.29 Mn 0.01 Fe 0.01 Co 0.18 Zn 0.01) 305
実施例174	Mg 0.23 (La 0.88 Ce 0.05 Pr 0.02 Eu 0.01 Dy 0.01 Ho 0.01 Yb 0.01 Lu 0.01) 0.76 Ti 0.01 (Ni 0.24 Co 0.10 Al 0.05 Ga 0.01) 343
実施例175	Mg 0.28 (La 0.82 Ce 0.12 Pr 0.03 Gd 0.01 Tb 0.01 Tm 0.01) 0.70 Ca 0.01 Hf 0.01 (Ni 0.27 Co 0.09 Al 0.02 Cu 0.01 B 0.01) 310
比較例40	Mg 0.60 (La 0.33 Ce 0.62 Pr 0.02 Tb 0.01 Dy 0.01 Er 0.01) 0.39 Ti 0.01 (Ni 0.67 Mn 0.01 Co 0.30 Zn 0.01 Si 0.01) 350
比較例41	Mg 0.05 (La 0.52 Ce 0.41 Pr 0.04 Nd 0.01 Sm 0.01 Lu 0.01) 0.93 Ca 0.01 Zr 0.01 (Ni 0.06 Co 0.13 Al 0.07 Sn 0.10 B 0.10) 283
比較例42	Mg 0.25 (La 0.54 Ce 0.39 Pr 0.03 Eu 0.01 Tb 0.01 Ho 0.01 Tm 0.01) 0.73 Ti 0.01 Hf 0.01 (Ni 0.37 Mn 0.53 Co 0.10) 330 (M; Mn 0.15 Fe 0.02 Al 0.05 Ga 0.10 Cu 0.11)
比較例43	Mg 0.31 (La 0.55 Ce 0.38 Pr 0.03 Nd 0.01 Gd 0.01 Ho 0.01 Yb 0.01) 0.29 Ca 0.20 Zr 0.10 Hf 0.10 (Ni 0.22 Mn 0.07 Co 0.11) 332 (M; Al 0.05 Si 0.01 B 0.01)

【0469】

【表24】

	Ce量m (重量%)	合金のR中の Ce含有量 (重量%)	50°Cにおける 放電容量維持率 (%)
実施例164	30	5	87
実施例165	30	10	88
実施例166	30	27	86
比較例37	30	35	45
実施例167	51.25	7	88
実施例168	51.25	21	85
実施例169	51.25	45	83
比較例38	51.25	55	39
実施例170	67.5	18	83
実施例171	67.5	40	84
実施例172	67.5	81	80
比較例39	67.5	71	47
実施例173	42.5	30	85
実施例174	32.5	5	86
実施例175	31.3	12	83
比較例40	57.5	62	43
比較例41	36.25	41	32
比較例42	32.5	39	38
比較例43	33.75	38	46

【0470】表23～24から明らかなように、R3中のCe含有量が前述した(I)式： $m = 125y + 20$ から算出される値(m重量%)よりも少ない水素吸蔵合金を含む負極を備えた実施例164～166の二次電池は、R3中のCe含有量がm重量%よりも多い水素吸蔵合金を含む負極を備えた比較例37の二次電池に比較して、高温環境下における放電容量の低下を抑制できることがわかる。また、実施例167～169及び比較例38の二次電池における特性の比較並びに実施例170～172及び比較例39の二次電池における特性の比較から、Ce含有量を変化させた場合にも同様な傾向を有することがわかる。さらに、実施例173～175のように各元素の原子比や、元素の種類を異ならせた場合にもR3中のCe含有量がm重量%よりも少ないと、高温での放電容量の低下を抑制できることがわかる。

【0471】また、実施例164～175の二次電池の負極に含まれる水素吸蔵合金は、急冷法によって作製されたものである。一方、前述した実施例151～163の負極に含まれる水素吸蔵合金は、鋳造法によって作製されており、冷却速度が実施例164～175に比較して緩慢である。前記表21～24から明らかなように、この実施例164～175の二次電池は、実施例151～163の二次電池と比較して遜色ない放電容量が得られることがわかる。実施例164～175の二次電池のようにロール急冷法等の急冷凝固により水素吸蔵合金を作製しても50°Cでの放電容量維持率が高いのは、R3中のCe含有量を前述した(I)式で規制することにより急冷法によても面欠陥の少ない水素吸蔵合金が得られるためであると推測される。

【0472】(実施例176～195及び比較例44～

45) 各元素を下記表25、26に示す組成になるように秤量し、アルゴンの雰囲気中で高周波誘導炉にて溶解し、水冷銅鋳型に注湯・固化することにより合金インゴットを作製した。つづいて、これら合金インゴットに900°Cで8時間の熱処理をアルゴン雰囲気下で施した。得られた各合金インゴットを粒径150μm以下となるように粉碎して水素吸蔵合金粉末を作製した。なお、表25、26中のミッシュメタル(Lm)は、90wt%のLa、2wt%のCe、5wt%のPr及び3wt%のNdからなるものである。一方、ミッシュメタル(Mm)は、35wt%のLa、50.3wt%のCe、5.5wt%のPr、9wt%のNd及び0.2wt%のSmからなるものである。

【0473】(比較例46～48)各元素を下記表26に示す組成になるように秤量し、アルゴンの雰囲気下で高周波溶解にて合金インゴットを作製した。つづいて、これら合金インゴットを溶解し、得られた溶湯をアルゴン雰囲気中、5m/secの周速度で回転する銅製単ロールの表面に滴下して急冷し、薄片状の水素吸蔵合金を作製した。ひきつづき、各薄片状水素吸蔵合金に900°Cで8時間の熱処理をアルゴン雰囲気下で施した後、粒径150μm以下となるように粉碎して水素吸蔵合金粉末を作製した。

【0474】得られた実施例176～195及び比較例44～48の水素吸蔵合金について、下記(1)～(3)に説明する特性を測定した。

【0475】(1) 各水素吸蔵合金について、透過型電子顕微鏡のEDX分析装置(Energy Dispersive X-ray Spectrometer)を用い、ビーム径4nmで主相の組成分析を行い、得られた組成式におけるa及びzを下記表

27, 28に示す。また、得られたa及びzの値から前述した(II)式: $z = -6 \times a + b$ におけるbを算出し、その結果を下記表27, 28に示す。

【0476】(2) 各水素吸蔵合金について、透過型電子顕微鏡を用い、主相の(1,0,0)面を倍率2万倍にて10視野撮影した。なお、撮影箇所は、各視野毎に異ならせた。次いで、各視野において任意の十箇所について100nm当たりの面欠陥の数を測定し、その結果を下記表27, 28に併記する。

【0477】(3) 各水素吸蔵合金粉末について、水素吸蔵特性として、ジーベルツ法(JIS H7201)により、60°Cで10気圧未満の水素圧下で圧力-組成等温線を測定し、有効水素吸蔵量(JIS H7003水素吸蔵合金用語)を求め、その結果を下記表29, 30に併記する。

【0478】また、実施例177の水素吸蔵合金の主相を構成する結晶粒の(1,0,0)面を透過型電子顕微鏡にて2万倍で撮影し、得られた電子顕微鏡写真を図4に示す。

【0479】また、実施例176~195及び比較例4~20~48の水素吸蔵合金粉末から以下に説明する方法に*

*よって水素吸蔵電極(負極)をそれぞれ製造した。すなわち、各水素吸蔵合金粉末と電解銅粉末とを重量比で1:3になるように混合し、各混合体1gを10トン/cm²の圧力で5分間加圧することにより直径10mmのペレットを作製した。各ペレットをニッケル製金網の間に挟み込み、前記金網の周辺をスポット溶接して圧接し、さらにニッケル製リードを前記金網にスポット溶接することにより水素吸蔵電極(負極)を製造した。

【0480】得られた各負極を対極である焼結式ニッケル電極と共に容器内の8N-KOH水溶液(電解液)に浸漬し、20°Cの温度下にて充放電サイクル試験を行った。充放電条件は、水素吸蔵合金1g当り100mAの電流で5時間充電し、10分間休止した後、水素吸蔵合金1g当り100mAの電流で酸化水銀電極に対して-0.7Vになるまで放電を行うサイクルを繰り返し、最大放電容量及びサイクル寿命(放電容量が最大放電容量の70%まで低下した際のサイクル数)を測定した。その結果を下記表29, 30に示す。

【0481】

【表25】

実施例	組成		※
	元素	含有量	
176	L a 0.75 M g 0.25 (N i 0.86 C u 0.08 C o 0.05 A l 0.01)	3.5	
177	L a 0.5 P r 0.22 M g 0.28 (N i 0.85 C r 0.05 F e 0.03 S i 0.01)	3.2	
178	L a 0.48 N d 0.22 M g 0.3 (N i 0.85 C u 0.1 M n 0.03 V 0.02)	3.1	
179	L m 0.67 M g 0.33 (N i 0.8 C u 0.1 C r 0.05 A l 0.03 N b 0.02)	3.02	
180	L m 0.78 M g 0.22 (N i 0.84 C o 0.1 F e 0.05 S 0.01)	3.65	
181	L a 0.7 C o 0.1 M g 0.2 (N i 0.78 M n 0.05 C o 0.15 Z n 0.02)	3.8	
182	L a 0.7 Y 0.05 M g 0.25 (N i 0.8 C o 0.1 C u 0.08 S n 0.02)	3.52	
183	L m 0.66 M g 0.34 (N i 0.75 C o 0.13 M n 0.1 M o 0.01 P 0.01)	3.21	
184	L m 0.74 M g 0.26 (N i 0.85 C o 0.13 W 0.01 B 0.01)	3.45	
185	L m 0.6 M m 0.16 M g 0.24 (N i 0.8 C o 0.1 M n 0.05 G a 0.05)	3.55	
186	L m 0.5 M m 0.2 M g 0.3 (N i 0.75 C o 0.14 M n 0.1 T a 0.01)	3.33	
187	L m 0.65 M g 0.3 C a 0.05 (N i 0.89 C o 0.05 C r 0.05 S 0.01)	3.12	
188	L m 0.73 M g 0.25 Z r 0.02 (N i 0.8 C o 0.1 C u 0.05 C r 0.05)	3.53	

【0482】

【表26】

		組成
実施例 189	Lm 0.71 Mg 0.28 Hf 0.01 (Ni 0.8 Cu 0.1 Mn 0.05 Al 0.05)	3.28
実施例 190	Lm 0.67 Mg 0.25 Zr 0.08 (Ni 0.8 Cr 0.14 Fe 0.05 Mo 0.01)	3.53
実施例 191	Lm 0.72 Mg 0.24 Ti 0.04 (Ni 0.83 Co 0.13 Si 0.02 Nb 0.02)	3.6
実施例 192	Lm 0.76 Mg 0.23 Zr 0.01 (Ni 0.84 Co 0.13 V 0.02 P 0.01)	3.65
実施例 193	Lm 0.6 Mm 0.14 Mg 0.24 Zr 0.02 (Ni 0.39 Cu 0.1 B 0.01)	3.58
実施例 194	Lm 0.6 Mm 0.14 Mg 0.25 Ti 0.01 (Ni 0.85 Cu 0.1 Zn 0.05)	3.53
実施例 195	Lm 0.68 Mg 0.31 Zr 0.01 (Ni 0.87 Co 0.10 Ga 0.02 Ta 0.01)	3.13
比較例 44	La 0.3 Mg 0.7 Ni 3.12	
比較例 45	La 0.5 Mg 0.5 (Ni 0.8 Cu 0.15 Zn 0.05)	2.12
比較例 46	La 0.7 Y 0.3 (Ni 0.76 Co 0.2 Al 0.04)	3.5
比較例 47	Mm 0.68 Mg 0.32 (Ni 0.74 Co 0.1 Mn 0.1 Al 0.05 Fe 0.01)	3.05
比較例 48	Mm 0.72 Mg 0.28 (Ni 0.77 Co 0.1 Mn 0.1 Al 0.03)	3.6

[0483]

* * 【表27】

	主相の aの値	主相の zの値	δの値	面欠陥の数 (本/100nm)
実施例 176	0. 25	3. 51	5. 01	0~3
実施例 177	0. 29	3. 21	4. 95	0~4
実施例 178	0. 31	3. 19	5. 05	0~6
実施例 179	0. 32	3. 13	5. 05	0~10
実施例 180	0. 24	3. 52	4. 96	0~3
実施例 181	0. 21	3. 71	4. 97	0~7
実施例 182	0. 24	3. 53	4. 97	0~3
実施例 183	0. 28	3. 25	4. 93	1~20
実施例 184	0. 26	3. 42	4. 98	0~5
実施例 185	0. 24	3. 55	4. 99	0~2
実施例 186	0. 27	3. 26	4. 88	0~8
実施例 187	0. 29	3. 25	4. 99	1~18
実施例 188	0. 25	3. 50	5. 00	0~3

[0484]

* * 【表28】

	主相の aの値	主相の zの値	δの値	面欠陥の数 (本/100nm)
実施例 189	0. 29	3. 19	4. 93	0~4
実施例 190	0. 26	3. 46	5. 02	0~2
実施例 191	0. 23	3. 55	4. 93	0~5
実施例 192	0. 22	3. 65	4. 97	0~3
実施例 193	0. 25	3. 52	5. 02	0~4
実施例 194	0. 24	3. 51	4. 95	0~4
実施例 195	0. 29	3. 21	4. 95	0~7
比較例 44	0. 55	3. 01	6. 31	30~50
比較例 45	0. 45	2. 01	4. 71	30~85
比較例 46	—	—	—	25~65
比較例 47	0. 37	3. 6	5. 82	40~70
比較例 48	0. 35	3. 9	6. 00	30~60

[0485]

【表29】

	有効水素吸蔵量 (H/M)	放電容量 (mA h/g)	サイクル 寿命
実施例 176	1. 05	400	380
実施例 177	0. 98	380	350
実施例 178	0. 97	365	250
実施例 179	0. 93	350	210
実施例 180	0. 99	385	370
実施例 181	0. 95	350	290
実施例 182	0. 98	370	355
実施例 183	0. 90	345	200
実施例 184	0. 94	365	365
実施例 185	1. 02	385	335
実施例 186	0. 93	355	280
実施例 187	0. 95	365	220
実施例 188	0. 94	375	360

【0486】

* * 【表30】

	有効水素吸蔵量 (H/M)	放電容量 (mA h/g)	サイクル 寿命
実施例 189	1. 03	380	330
実施例 190	0. 96	365	340
実施例 191	0. 95	360	320
実施例 192	0. 98	370	350
実施例 193	0. 96	355	330
実施例 194	0. 95	365	340
実施例 195	0. 91	350	285
比較例 44	0. 14	50	220
比較例 45	0. 56	240	20
比較例 46	0. 45	200	40
比較例 47	0. 42	150	290
比較例 48	0. 40	140	270

【0487】前記表25～30から明らかなように、前述した一般式(12)で表される組成を有し、前記一般式(12)におけるa及びzが前述した式(II)を満足する組成の結晶相が主相であり、かつ前記主相中の面欠陥が100nm当たり20本以下である実施例176～195の水素吸蔵合金は、比較例44～48の水素吸蔵合金に比べて有効水素吸蔵量(H/M)が高いことがわかる。また、このような特定の組成を有する結晶相を主相とし、前記主相中の面欠陥が前記範囲に規制された水素吸蔵合金を含む負極を備えた実施例176～195の二次電池は、放電容量及びサイクル寿命の双方が比較例44～48の二次電池に比べて優れていることがわかる。

【0488】(実施例196～215及び比較例49～50)各元素を下記表31、32に示す組成になるように秤量し、アルゴンの雰囲気中で高周波誘導炉にて溶解し、水冷銅鋳型に注湯・固化することにより合金インゴットを作製した。つづいて、これら合金インゴットに890°Cで12時間の熱処理をアルゴン雰囲気下で施した。得られた各合金インゴットを粒径125μm以下となるように粉碎して水素吸蔵合金粉末を作製した。なお、表31、32中のミッシュメタル(Lm)は、9.4wt%のLa、2wt%のCe、2wt%のPr及び2wt%のNdからなるものである。一方、ミッシュメタ

ル(Mm)は、3.5wt%のLa、5.0、3wt%のCe、5.5wt%のPr、9wt%のNd及び0.2wt%のSmからなるものである。

【0489】(比較例51～53)各元素を下記表32に示す組成になるように秤量し、アルゴンの雰囲気下で高周波溶解にて合金インゴットを作製した。つづいて、これら合金インゴットを溶融し、得られた溶湯をアルゴン雰囲気中、5m/sの周速度で回転する銅製単ロールの表面に滴下して急冷し、薄片状の水素吸蔵合金を作製した。ひきつづき、各薄片状水素吸蔵合金に890°Cで12時間の熱処理をアルゴン雰囲気下で施した後、粒径125μm以下となるように粉碎して水素吸蔵合金粉末を作製した。

【0490】得られた実施例196～215及び比較例49～53の水素吸蔵合金について、下記(1)～(3)に説明する特性を測定した。

【0491】(1) 各水素吸蔵合金について、透過型電子顕微鏡のEDX分析装置を用い、ビーム径4nmで主相の組成分析を行い、得られた組成式におけるa及びzを下記表33、34に示す。また、得られたa及びzの値から前述した(II)式； $z = -6 \times a + 8$ におけるbを算出し、その結果を下記表33、34に示す。

【0492】(2) 各水素吸蔵合金について、透過型電子顕微鏡を用い、任意の結晶粒を倍率3万倍にて10

視野撮影した。なお、撮影対象となる結晶粒は各視野毎に異なれた。次いで、各視野（各結晶粒）において任意の十箇所で面欠陥数を測定し、各結晶粒における100nm当たりの平均的な面欠陥数を算出し、その結果を下記表33, 34に示す。また、100nm当たりの平均的な面欠陥数が20本以下である結晶粒の面積比率を計測し、その結果を下記表33, 34に示す。

【0493】(3) 各水素吸蔵合金粉末について、水素吸蔵特性として、ジーベルツ法 (JIS H7201)により、60°Cで10気圧未満の水素圧下で圧力-組成等温線を測定し、有効水素吸蔵量 (JIS H7003 水素吸蔵合金用語) を求め、その結果を下記表35, 36に示す。

【0494】また、実施例196～215及び比較例49～53の水素吸蔵合金粉末から前述した実施例176*

*～1.95で説明したのと同様な方法により水素吸蔵電極（負極）をそれぞれ製造した。

【0495】得られた各負極を対極である焼結式ニッケル電極と共に容器内の8N-KOH水溶液（電解液）に浸漬し、20°Cの温度下にて充放電サイクル試験を行った。充放電条件は、水素吸蔵合金1g当り100mAの電流で5時間充電し、10分間休止した後、水素吸蔵合金1g当り150mAの電流で酸化水銀電極に対して-0.7Vになるまで放電を行うサイクルを繰り返し、最大放電容量及びサイクル寿命（放電容量が最大放電容量の70%まで低下した際のサイクル数）を測定した。その結果を下記表35, 36に示す。

【0496】

【表31】

組成	
実施例 196	L a 0.74 Mg 0.26 (Ni 0.86 Cu 0.08 Cr 0.05 Al 0.01) 3.4
実施例 197	L a 0.5 Pr 0.22 Mg 0.28 (Ni 0.85 Co 0.05 Fe 0.03 Si 0.01) 3.25
実施例 198	L a 0.58 Nd 0.12 Mg 0.3 (Ni 0.85 Cu 0.1 Mn 0.03 Nb 0.02) 3.1
実施例 199	L m 0.67 Mg 0.33 (Ni 0.8 Co 0.1 Cr 0.05 Al 0.03 V 0.02) 3.02
実施例 200	L m 0.77 Mg 0.23 (Ni 0.84 Cr 0.1 Fe 0.05 Si 0.01) 3.6
実施例 201	L a 0.7 Ce 0.1 Mg 0.2 (Ni 0.78 Mn 0.05 Co 0.09 Cu 0.06 Zn 0.02) 3.78
実施例 202	L a 0.7 Y 0.05 Mg 0.25 (Ni 0.8 Co 0.1 Cu 0.08 Mn 0.01 P 0.01) 3.52
実施例 203	L m 0.66 Mg 0.34 (Ni 0.75 Co 0.13 Mn 0.1 Si 0.02) 3.21
実施例 204	L m 0.74 Mg 0.26 (Ni 0.8 Co 0.1 Mn 0.05 Ga 0.05) 3.4
実施例 205	L m 0.6 Mm 0.16 Mg 0.24 (Ni 0.85 Co 0.13 W 0.01 B 0.01) 3.6
実施例 206	L m 0.56 Mm 0.14 Mg 0.3 (Ni 0.75 Co 0.14 Mn 0.1 Ta 0.01) 3.13
実施例 207	L m 0.67 Mg 0.30 Ca 0.03 (Ni 0.89 Co 0.05 Cu 0.05 Si 0.01) 3.25
実施例 208	L m 0.73 Mg 0.25 Hf 0.02 (Ni 0.8 Co 0.1 Cu 0.05 Al 0.05) 3.53

【0497】

※※【表32】

組成	
実施例 209	L m 0.71 Mg 0.28 Zr 0.01 (Ni 0.8 Cu 0.1 Mn 0.05 Cr 0.05) 3.28
実施例 210	L m 0.7 Mg 0.25 Zr 0.05 (Ni 0.8 Co 0.1 Cr 0.04 Fe 0.05 Mo 0.01) 3.53
実施例 211	L m 0.72 Mg 0.24 Ti 0.04 (Ni 0.84 Co 0.13 V 0.02 P 0.01) 3.6
実施例 212	L m 0.72 Mg 0.27 Zr 0.01 (Ni 0.83 Co 0.13 Si 0.02 Nb 0.02) 3.4
実施例 213	L m 0.6 Mm 0.14 Mg 0.24 Zr 0.02 (Ni 0.89 Cu 0.1 B 0.01) 3.62
実施例 214	L m 0.6 Mm 0.14 Mg 0.25 Ti 0.01 (Ni 0.87 Co 0.1 Ga 0.02 Ta 0.01) 3.53
実施例 215	L m 0.68 Mg 0.31 Zr 0.01 (Ni 0.85 Cu 0.1 Zn 0.05) 3.13
比較例 49	L a 0.5 Mg 0.5 Ni 3.12
比較例 50	L a 0.7 Er 0.3 (Ni 0.8 Co 0.15 Al 0.05) 3.13
比較例 51	L a 0.4 Mg 0.6 (Ni 0.8 Cu 0.15 Mn 0.05) 2.35
比較例 52	Mm 0.67 Mg 0.33 (Ni 0.74 Co 0.1 Mn 0.1 Al 0.06) 3.03
比較例 53	Mm 0.73 Mg 0.27 (Ni 0.73 Co 0.1 Mn 0.1 Al 0.06 Fe 0.01) 3.55

【0498】

【表33】

	主相の aの値	主相の zの値	δの値	面欠陥の 数 (f) (本/100nm)	(f)≤20を満たす 結晶粒の割合 (容積%)
実施例 196	0. 26	3. 43	4. 99	0~3	97
実施例 197	0. 28	3. 28	4. 96	0~4	95
実施例 198	0. 31	3. 10	4. 96	0~6	90
実施例 199	0. 32	3. 06	4. 98	0~20	83
実施例 200	0. 24	3. 55	4. 99	0~3	95
実施例 201	0. 21	3. 75	5. 01	0~7	90
実施例 202	0. 25	3. 50	5. 00	0~3	96
実施例 203	0. 29	3. 25	4. 99	1~19	82
実施例 204	0. 26	3. 55	5. 11	0~3	96
実施例 205	0. 25	3. 51	5. 01	0~4	94
実施例 206	0. 30	3. 12	4. 92	0~8	88
実施例 207	0. 29	3. 18	4. 92	0~6	90
実施例 208	0. 25	3. 51	5. 01	0~2	95

[0499]

* * [表34]

	主相の aの値	主相の zの値	δの値	面欠陥の 数 (f) (本/100nm)	(f)≤20を満たす 結晶粒の割合 (容積%)
実施例 209	0. 28	3. 30	4. 98	0~4	92
実施例 210	0. 25	3. 48	4. 98	0~3	94
実施例 211	0. 24	3. 53	4. 97	0~5	91
実施例 212	0. 26	3. 47	5. 03	0~4	93
実施例 213	0. 23	3. 60	4. 98	0~3	94
実施例 214	0. 25	3. 51	5. 01	0~4	93
実施例 215	0. 30	3. 18	4. 98	0~7	85
比較例 49	0. 58	3. 10	6. 58	30~60	40
比較例 50	—	—	—	25~70	30
比較例 51	0. 46	2. 02	4. 78	30~85	50
比較例 52	0. 39	3. 60	5. 94	25~70	35
比較例 53	0. 37	3. 90	6. 12	30~60	40

[0500]

* * [表35]

	有効水素吸蔵量 (H/M)	放電容量 (mA h/g)	サイクル 寿命
実施例 196	1. 03	390	360
実施例 197	1. 00	380	340
実施例 198	0. 98	365	280
実施例 199	0. 98	360	220
実施例 200	1. 00	370	350
実施例 201	0. 95	350	285
実施例 202	1. 00	375	345
実施例 203	0. 95	365	220
実施例 204	0. 98	370	350
実施例 205	0. 92	355	330
実施例 206	0. 91	350	280
実施例 207	0. 94	360	285
実施例 208	0. 96	365	350

[0501]

[表36]

	有効水素吸蔵量 (H/M)	放電容量 (mA h/g)	サイクル 寿命
実施例 209	0. 99	370	335
実施例 210	0. 95	365	340
実施例 211	0. 93	355	320
実施例 212	0. 96	365	330
実施例 213	0. 98	370	345
実施例 214	1. 00	370	335
実施例 215	0. 97	360	285
比較例 49	0. 25	100	180
比較例 50	0. 48	220	35
比較例 51	0. 61	260	20
比較例 52	0. 41	140	240
比較例 53	0. 42	150	250

【0502】前記表31～36から明らかなように、前述した一般式(13)で表される組成を有し、前記一般式(13)におけるa及びzが前述した式(II)を満足する組成の結晶相が主相であり、結晶粒中の面欠陥が100nm当たり20本以下である結晶相を70容積%を越えて含有する実施例196～215の水素吸蔵合金は、比較例49～53の水素吸蔵合金に比べて有効水素吸蔵量(H/M)が高いことがわかる。また、このような特定の組成を有する結晶相を主相とし、かつ結晶粒中の面欠陥が前記範囲である結晶相を特定量含有する水素吸蔵合金を含む負極を備えた実施例196～215の二次電池は、放電容量及びサイクル寿命の双方が比較例49～53の二次電池に比べて優れていることがわかる。

【0503】(実施例216～235及び比較例54～55)各元素を下記表37、38に示す組成になるように秤量し、アルゴンの雰囲気中で高周波誘導炉にて溶解し、水冷銅鋳型に注湯・固化することにより合金インゴットを作製した。つづいて、これら合金インゴットに890°Cで12時間の熱処理をアルゴン雰囲気下で施した。得られた各合金インゴットを粒径100μm以下となるように粉碎して水素吸蔵合金粉末を作製した。なお、表37、38中のミッシュメタル(Lm)は、8.5wt%のLa、3wt%のCe、10wt%のPr及び2wt%のNdからなるものである。一方、ミッシュメタル(Mm)は、3.8wt%のLa、5.0、3wt%のCe、5.5wt%のPr、6wt%のNd及び0.2wt%のSmからなるものである。

【0504】(比較例56～59)各元素を下記表38に示す組成になるように秤量し、アルゴンの雰囲気下で高周波溶解にて合金インゴットを作製した。つづいて、これら合金インゴットを溶融し、得られた溶湯をアルゴン雰囲気中、5m/secの周速度で回転する銅製単ロールの表面に滴下して急冷し、薄片状の水素吸蔵合金を作製した。ひきつづき、各薄片状水素吸蔵合金に890°Cで12時間の熱処理をアルゴン雰囲気下で施した後、粒径100μm以下となるように粉碎して水素吸蔵合金

粉末を作製した。

【0505】得られた実施例216～235及び比較例54～59の水素吸蔵合金について、下記(1)～(2)に説明する特性を測定した。

【0506】(1) 各水素吸蔵合金について、走査型電子顕微鏡(SEM)を用い、二次電子像及び反射電子像を撮影し、走査型電子顕微鏡のEDX分析装置を用いて各相の組成分析を行い、主相の組成のa及びz、Ca、Cu、型結晶構造を有する結晶相の面積比率及びMg、Cu、型結晶構造を有する結晶相の面積比率を計測し、その結果を下記表39、40に示す。また、得られたa及びzの値から前述した(II)式: $z = -6 \times a + \delta$ における δ を算出し、その結果を下記表39、40に示す。

【0507】(2) 各水素吸蔵合金粉末について、水素吸蔵特性として、ジーベルツ法(JIS H7201)により、60°Cで10気圧未満の水素圧下で圧力-組成等温線を測定し、有効水素吸蔵量(JIS H7003水素吸蔵合金用語)を求め、その結果を下記表41、42に示す。

【0508】また、実施例216～235及び比較例54～59の水素吸蔵合金粉末から前述した実施例176～195で説明したのと同様な方法により水素吸蔵電極(負極)をそれぞれ製造した。

【0509】得られた各負極を対極である焼結式ニッケル電極と共に容器内の8N-KOH水溶液(電解液)に浸漬し、20°Cの温度下にて充放電サイクル試験を行った。充放電条件は、水素吸蔵合金1g当たり100mAの電流で5時間充電し、10分間休止した後、水素吸蔵合金1g当たり200mAの電流で酸化水銀電極に対して-0.7Vになるまで放電を行うサイクルを繰り返し、最大放電容量及びサイクル寿命(放電容量が最大放電容量の70%まで低下した際のサイクル数)を測定した。その結果を下記表41、42に示す。

【0510】

【表37】

組成	
実施例 216	L a 0.75 Mg 0.25 (Ni 0.86 Cu 0.08 Co 0.05 Cr 0.01) 3.52
実施例 217	L a 0.60 Pr 0.12 Mg 0.28 (Ni 0.85 Cr 0.05 Fe 0.03 Si 0.01) 3.22
実施例 218	L a 0.58 Nd 0.12 Mg 0.3 (Ni 0.85 Cu 0.1 Mn 0.03 V 0.02) 3.08
実施例 219	L m 0.68 Mg 0.32 (Ni 0.8 Cu 0.1 Cr 0.06 Al 0.02 Nb 0.02) 3.05
実施例 220	L m 0.76 Mg 0.24 (Ni 0.84 Co 0.10 Fe 0.05 Si 0.01) 3.55
実施例 221	L a 0.7 Ce 0.1 Mg 0.2 (Ni 0.78 Cr 0.05 Co 0.15 Zn 0.02) 3.8
実施例 222	L m 0.7 Y 0.05 Mg 0.25 (Ni 0.8 Co 0.1 Cu 0.08 Sn 0.02) 3.5
実施例 223	L m 0.66 Mg 0.34 (Ni 0.85 Co 0.13 W 0.01 B 0.01) 3.21
実施例 224	L m 0.73 Mg 0.27 (Ni 0.75 Co 0.13 Mn 0.1 Mo 0.01 P 0.01) 3.4
実施例 225	L m 0.7 Mm 0.06 Mg 0.24 (Ni 0.8 Co 0.1 Mn 0.05 Ga 0.05) 3.6
実施例 226	L m 0.6 Mm 0.16 Mg 0.3 (Ni 0.75 Co 0.14 Mn 0.1 Ta 0.01) 3.4
実施例 227	L m 0.66 Mg 0.3 Ca 0.04 (Ni 0.89 Co 0.05 Cr 0.04 Si 0.02) 3.12
実施例 228	L m 0.72 Mg 0.25 Zr 0.03 (Ni 0.8 Co 0.1 Cu 0.05 Cr 0.05) 3.5

[0511]

* * [表38]

組成	
実施例 229	L m 0.7 Mg 0.28 Hf 0.02 (Ni 0.8 Cu 0.13 Mn 0.05 Al 0.02) 3.32
実施例 230	L m 0.67 Mg 0.25 Zr 0.08 (Ni 0.84 Co 0.13 V 0.02 P 0.01) 3.53
実施例 231	L m 0.74 Mg 0.24 Ti 0.02 (Ni 0.83 Co 0.14 Si 0.01 Nb 0.02) 3.6
実施例 232	L m 0.76 Mg 0.23 Zr 0.01 (Ni 0.8 Cr 0.14 Fe 0.05 Mo 0.01) 3.65
実施例 233	L m 0.6 Mm 0.14 Mg 0.24 Zr 0.02 (Ni 0.89 Cu 0.06 Cr 0.04 B 0.01) 3.58
実施例 234	L m 0.6 Mm 0.14 Mg 0.25 Ti 0.01 (Ni 0.8 Co 0.1 Cr 0.06 Zn 0.04) 3.53
実施例 235	L m 0.68 Mg 0.31 Zr 0.01 (Ni 0.87 Cu 0.1 Ga 0.02 Ta 0.01) 3.33
比較例 54	L a 0.4 Mg 0.6 Ni 3.5
比較例 55	L a 0.7 Dy 0.3 (Ni 0.74 Co 0.25 Mn 0.01) 3.2
比較例 56	L m 0.5 Mg 0.5 (Ni 0.8 Cu 0.1 Co 0.1) 2.12
比較例 57	Mm 0.67 Mg 0.33 (Ni 0.74 Co 0.1 Mn 0.1 Al 0.04 Fe 0.02) 3.23
比較例 58	Mm 0.72 Mg 0.28 (Ni 0.74 Co 0.1 Mn 0.1 Al 0.06) 3.55
比較例 59	L m 0.5 Mg 0.4 Ti 0.1 (Ni 0.85 Fe 0.1 Al 0.05) 3

[0512]

[表39]

	主相の aの値	主相の zの値	δの値	CaCu ₅ 型相 の割合 (容量%)	MgCu ₂ 型相 の割合 (容量%)
実施例 216	0. 25	3. 50	5. 00	3	1
実施例 217	0. 28	3. 30	4. 98	4	2
実施例 218	0. 30	3. 21	5. 01	3	4
実施例 219	0. 26	3. 55	5. 11	2	5
実施例 220	0. 25	3. 51	5. 01	4	1
実施例 221	0. 21	3. 75	5. 01	8	0
実施例 222	0. 24	3. 55	4. 99	2	0. 5
実施例 223	0. 28	3. 27	4. 95	3	5
実施例 224	0. 27	3. 31	4. 93	4	1
実施例 225	0. 24	3. 57	5. 01	6	0. 5
実施例 226	0. 29	3. 25	4. 99	5	3
実施例 227	0. 30	3. 13	4. 93	2	4
実施例 228	0. 24	3. 60	5. 04	3	1

[0513]

* * [表40]

	主相の aの値	主相の zの値	δの値	CaCu ₅ 型相 の割合 (容量%)	MgCu ₂ 型相 の割合 (容量%)
実施例 229	0. 28	3. 26	4. 94	3	2
実施例 230	0. 24	3. 53	4. 97	2	3
実施例 231	0. 23	3. 62	5. 00	3	2
実施例 232	0. 23	3. 64	5. 02	5	0. 5
実施例 233	0. 25	3. 52	5. 02	4	0. 5
実施例 234	0. 26	3. 48	5. 04	3	0. 5
実施例 235	0. 28	3. 29	4. 97	3	4
比較例 54	0. 42	3. 51	6. 03	25	25
比較例 55	—	—	—	5	3
比較例 56	0. 51	2. 01	5. 07	3	65
比較例 57	0. 39	3. 52	5. 86	25	30
比較例 58	0. 35	3. 72	5. 82	35	10
比較例 59	0. 33	3. 25	5. 23	15	18

[0514]

* * [表41]

	有効水素吸蔵量 (H/M)	放電容量 (mAh/g)	サイクル 寿命
実施例 216	1. 02	385	350
実施例 217	1. 01	380	330
実施例 218	0. 98	360	300
実施例 219	0. 95	355	280
実施例 220	1. 00	370	320
実施例 221	0. 90	345	250
実施例 222	0. 96	365	340
実施例 223	0. 92	350	290
実施例 224	0. 95	360	330
実施例 225	0. 97	365	335
実施例 226	0. 96	360	340
実施例 227	0. 98	365	310
実施例 228	1. 00	370	330

【0515】

* * 【表42】

	有効水素吸蔵量 (H/M)	放電容量 (mA h/g)	サイクル 寿命
実施例 229	1. 02	375	320
実施例 230	1. 00	370	310
実施例 231	0. 98	365	320
実施例 232	0. 96	360	315
実施例 233	0. 97	365	320
実施例 234	0. 99	370	330
実施例 235	0. 95	355	300
比較例 54	0. 12	40	250
比較例 55	0. 5	240	25
比較例 56	0. 69	280	15
比較例 57	0. 41	160	200
比較例 58	0. 39	130	220
比較例 59	0. 52	220	180

【0516】前記表37～42から明らかなように、前述した一般式(14)で表される組成を有し、前記一般式(14)における a 及び z が前記(II)式を満たす組成の結晶相が主相であり、 CaCu_3 型結晶構造を有する結晶相が20容量%以下で、かつ MgCu_2 型結晶構造を有する結晶相が10容量%以下である実施例216～235の水素吸蔵合金は、比較例54～59の水素吸蔵合金に比べて有効水素吸蔵量(H/M)が高いことがわかる。また、このような特定の結晶相の存在比率が特定量である水素吸蔵合金を含む負極を備えた実施例216～235の二次電池は、放電容量及びサイクル寿命の双方が比較例54～59の二次電池に比べて優れていることがわかる。

【0517】(実施例236～249および比較例60～61)下記表43および表44の組成となるように各元素を秤量し、アルゴン雰囲気下で高周波誘導炉で溶解し合金インゴットを作製した。これらの合金インゴットをアルゴン雰囲気中、970°Cで6時間の熱処理を施した。なお、表43、表44中の L_m は $L_a = 9.4$ 原子%、 $C_e = 2$ 原子%、 $P_r = 1$ 原子%、 $N_d = 3$ 原子%なる組成からなり、 M_m は $L_a = 3.5$ 原子%、 $C_e = 5.0$ 原子%、 $P_r = 5.5$ 原子%、 $N_d = 9$ 原子%、 $S_m = 0.2$ 原子%なる組成からなる。

【0518】得られた各水素吸蔵合金について、下記(a)～(c)に説明する特性を測定した。

【0519】(a) 各水素吸蔵合金粉末について、 $\text{Cu}-\text{K}\alpha$ 線をX線源とするX線回折パターンから結晶構造を観察して主相の結晶型を求めた。

【0520】(b) 各水素吸蔵合金について、主相の面積比率を走査電子顕微鏡(SEM)を用いて測定した。なお、面積比率は5視野のSEM写真を使用し、視野内の合金全体に対する主相の面積比率を平均化した。

【0521】(c) 各水素吸蔵合金粉末について、水素吸蔵特性として、ジーベルツ法(JIS H7201)により、60°Cで10気圧未満の水素圧下で、圧力-組成等温線を測定し、有効水素吸蔵量(JIS H700 20 3 水素吸蔵合金用語)を求めた。

【0522】これらの結果を下記表43、表44に併記する。

【0523】得られた合金インゴットを150μm以下となるように粉碎し、14種の水素吸蔵合金粉末を作製した。これらの水素吸蔵合金粉末と電解銅粉とを重量比が1:2の割合となるようにそれぞれ混合し、これらの混合体1gを10000kg/cm²の圧力で5分間加圧することにより、直徑12mmのペレットを作製した。これらのペレットをニッケルの金網で挟み込み、周辺部をスポット溶接して圧接し、さらにニッケルのリード線をスポット溶接することにより14種の水素吸蔵合金電極(負極)を作製した。

【0524】次いで、前記各負極を対極である焼結ニッケル電極とともに8規定の水酸化カリウム水溶液に浸漬してセルを組み立てた。

【0525】得られた各セルについて、20°Cの温度下にて充放電サイクル試験を行った。充放電条件は、水素吸蔵合金1g当たり100mAの電流で5時間充電した後、10分間休止し、水素吸蔵合金1g当たり100mAの電流で酸化水銀電極に対して-0.6Vになるまで放電を行うサイクルを繰り返し、最大放電容量およびサイクル寿命(放電容量が最大放電容量の80%まで低下した際のサイクル数)を測定した。その結果を下記表43、表44に示す。

【0526】

【表43】

	組成	結晶型	主相の面積比率	有効水素吸収量(H/M)	放電容量(mAh/g)	サイクル寿命
実施例236	La _{0.73} Mg _{0.27} (Ni _{0.85} Co _{0.14} Al _{0.01}) 3.4	Ca ₂ Ni ₇	8.5%	1.09	400	380
実施例237	La _{0.5} Pr _{0.2} Mg _{0.3} (Ni _{0.85} Mn _{0.12} B _{0.03}) 3.2	PuNi ₃	8.3%	1.08	390	250
実施例238	La _{0.3} Nd _{0.42} Mg _{0.28} (Ni _{0.5} Mn _{0.1} Co _{0.4}) 3.57	Gd ₂ Co ₇	9.2%	1.06	305	320
実施例239	La _{0.68} Mg _{0.32} (Ni _{0.98} Al _{0.02}) 3.15	PuNi ₃	9.0%	1.05	365	290
実施例240	La _{0.78} Mg _{0.22} (Ni _{0.85} Co _{0.1} Fe _{0.05}) 3.7	Ca ₂ Ni ₇	8.8%	1.07	380	325
実施例241	La _{0.7} Ca _{0.1} Mg _{0.2} (Ni _{0.78} Mn _{0.15} Co _{0.05} Zn _{0.02}) 3.9	Ca ₂ Ni ₇	7.5%	1.03	355	330
実施例242	La _{0.8} Y _{0.05} Mg _{0.15} (Ni _{0.7} Co _{0.28} Sn _{0.02}) 4.08	Ca ₂ Ni ₇	7.4%	0.92	290	325
実施例243	La _{0.64} Mg _{0.36} (Ni _{0.85} Co _{0.1} Cu _{0.05}) 3.2	PuNi ₃	6.7%	1.08	388	270

[0527]

* * [表44]

	組成	結晶型	主相の面積比率	有効水素吸収量(H/M)	放電容量(mAh/g)	サイクル寿命
実施例244	La _{0.74} Mg _{0.26} (Ni _{0.85} Co _{0.1} Nb _{0.04} B _{0.01}) 3.8	Ca ₂ Ni ₇	9.0%	1.05	365	275
実施例245	La _{0.5} Mn _{0.26} Mg _{0.24} (Ni _{0.8} Mn _{0.15} Ga _{0.05}) 3.65	Ca ₂ Ni ₇	9.6%	1.08	385	305
実施例246	La _{0.76} Mg _{0.24} (Ni _{0.75} Co _{0.1} Mn _{0.1} V _{0.05}) 3.35	CaNi ₃	8.9%	1.05	250	290
実施例247	La _{0.6} Mg _{0.3} Ca _{0.1} (Ni _{0.8} Co _{0.05} Cr _{0.05}) 3.12	PuNi ₃	9.4%	1.08	385	220
実施例248	La _{0.65} Mg _{0.25} Zr _{0.1} (Ni _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.05} P _{0.05}) 3.3	PuNi ₃	9.0%	0.99	335	350
実施例249	La _{0.74} Mg _{0.24} Ti _{0.02} (Ni _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.15} Si _{0.05}) 3.7	Ca ₂ Ni ₇	9.1%	0.97	325	360
比較例60	La _{0.3} Mg _{0.7} Ni _{4.7}	CaCu ₅	7.8%	0.1	50	120
比較例61	La _{0.55} Mg _{0.45} Ni _{2.12}	MgCu ₂	9.2%	0.2	80	40

[0528] 前記表43および表44から明らかなように、R_{1-x-y}Mg_xT₂_y(Ni_{1-x-y}M₇_x)_zで表され、主相がCe₂Ni₇型、CeNi₃型、Gd₂Co₇型、PuNi₃型のいずれかの結晶構造を有する相から選ばれる少なくとも1つの相である水素吸収合金を含む負極を備えた実施例236～249の金属酸化物・水素二次電池は、主相がCa₂ACu₃型のようなAB₃型の水素吸収合金を含む負極を備えた比較例60の二次電池および主相がMgCu₂型のようなAB₂型の水素吸収合金を含む負極を備えた比較例61の二次電池に比べて前記負極中の水素吸収合金の有効水素吸収量が大きいことから、放電容量およびサイクル寿命の双方が優れていることがわかる。

[0529] (実施例250～270および比較例62～66) 以下に説明する高周波誘導溶解か、あるいは溶湯急冷法で水素吸収合金インゴットもしくはフレーク状の水素吸収合金を得た。

[0530] (高周波誘導溶解) 下記表45、表47の組成となるように各元素を秤量し、アルゴン雰囲気中で高周波誘導炉で溶解することにより水素吸収合金のインゴットを作製した。

[0531] (溶湯急冷法) 各元素を下記表45、47に示す組成になるように秤量し、アルゴンの雰囲気下で

高周波溶解にて合金インゴットを作製した。つづいて、これら合金インゴットを溶融し、得られた溶湯をアルゴン雰囲気中、1.5m/sの周速度で回転する銅製單ロールの表面に滴下して急冷し、フレーク状の水素吸収合金を作製した。

[0532] 得られた各水素吸収合金インゴット及び各水素吸収合金フレークをAr雰囲気下で、下記表46、表48に示す条件(温度・時間)の下で熱処理を施した。なお、表45、表47中のLmはLa=9.4原子%、Ce=2原子%、Pr=1原子%、Nd=3原子%なる組成からなり、MmはLa=3.5原子%、Ce=50.3原子%、Pr=5.5原子%、Nd=9原子%、Sm=0.2原子%なる組成からなる。

[0533] 得られた各水素吸収合金について、前述した(a)～(b)に説明する特性を測定し、これらの結果を下記表45、表47に併記する。

[0534] 得られた各インゴット及び各フレークを機械的に粉碎し、篩分けすることにより、20μm～150μmの水素吸収合金粉末を作製した。これらの水素吸収合金粉末と電解銅粉を重量比が1:3の割合で混合し、この混合体1gを1000kg/cm²の圧力で5分間加圧することにより、直径1.2mmのペレットをそれぞれ作製した。これらのペレットをニッケルの金網で

挿み込み、周辺部をスポット溶接して圧接し、更にニッケルのリード線をスポット溶接することにより、26種の水素吸蔵合金電極（負極）を作製した。

【0535】次いで、前記各負極を対極である焼結式ニッケル電極とともに8規定の水酸化カリウム水溶液に浸漬することによりセルを組み立てた。

【0536】得られた各セルについて、25°Cの下、充放電サイクル試験を行った。水素吸蔵合金1g当たり100mAの電流で5時間充電した後、10分間休止し、*

* 水素吸蔵合金1g当たり50mAの電流で酸化水銀電極に対して-0.6Vになるまで放電を行うサイクルを繰り返し、その最大放電容量を測定した。また、3サイクル目の放電中点における電位を測定した。さらに、サイクル寿命を測定した。それらの結果を表46、表48に併記する。

【0537】

【表45】

	組成	結晶型	主相の面積比率(%)
実施例 250	$La_0.69Mg_0.31(Ni_0.73Co_0.27) 3.1$	$PuNi_3$	9.2
実施例 251	$La_0.65Ce_0.02Mg_0.33(Ni_0.85Mn_0.12Al_0.03) 2.9$	$PuNi_3$	9.0
実施例 252	$La_0.72Mg_0.28(Ni_0.92Fe_0.08) 3.2$	$PuNi_3$	8.9
実施例 253	$La_0.53Nd_0.24Mg_0.23(Ni_0.85Cr_0.12Al_0.03) 3.3$	Ce_2Ni_7	8.8
実施例 254	$La_0.5Mm_0.16Mg_0.34(Ni_0.97V_0.01Ga_0.02) 2.85$	$PuNi_3$	8.5
実施例 255	$La_0.67Mg_0.33(Ni_0.95Al_0.03Cu_0.02) 3.1$	$PuNi_3$	9.1
実施例 256	$La_0.76Mg_0.24(Ni_0.97Sn_0.03) 3.3$	Ce_2Ni_7	9.0
実施例 257	$La_0.75Mg_0.25(Ni_0.82Co_0.1Si_0.08) 3.4$	Ce_2Ni_7	9.2
実施例 258	$La_0.45Pr_0.26Mg_0.29(Ni_0.88Co_0.1P_0.02) 3.2$	$PuNi_3$	9.3
実施例 259	$La_0.67Y_0.1Mg_0.23(Ni_0.7Co_0.2Cu_0.1) 3.8$	Ce_2Ni_7	8.9
実施例 260	$La_0.76Mg_0.24(Ni_0.89V_0.04Nb_0.07) 3.5$	Ce_2Ni_7	9.7
実施例 261	$La_0.6Mm_0.13Mg_0.27(Ni_0.9Zn_0.02Sn_0.08) 3.6$	Ce_2Ni_7	9.5
実施例 262	$La_0.71Mg_0.29(Ni_0.98Si_0.01Nb_0.03) 3.55$	Ce_2Ni_7	9.6

【0538】

※※【表46】

	製造法	熱処理条件		放電容量 (mA h/g)	放電の 中点電位 (V)	サイクル 寿命
		温度(°C)	時間(H)			
実施例 250	r f	980	2	417	0.92	386
実施例 251	r f	910	3.5	367	0.86	348
実施例 252	m q	950	4.0	366	0.88	354
実施例 253	r f	1000	1.0	382	0.87	375
実施例 254	r f	950	300	349	0.86	332
実施例 255	r f	1000	5	368	0.89	310
実施例 256	r f	950	1	379	0.89	368
実施例 257	r f	1000	1.0	398	0.89	379
実施例 258	m q	1020	3.5	394	0.88	354
実施例 259	r f	1050	5	346	0.92	305
実施例 260	r f	1030	2.0	376	0.91	347
実施例 261	r f	1040	5.0	382	0.9	385
実施例 262	m q	1050	0.5	392	0.91	329

(注) 製造法において、r f は高周波誘導溶解を、m q は急冷浴湯法を表す。

【0539】

【表47】

	組成	結晶型	主相の面積比率(%)
実施例 263	$La_{0.74}Mg_{0.24}Ca_{0.02}(Ni_{0.92}Cr_{0.08})_{3.5}$	Ce_2Ni_7	95
実施例 264	$La_{0.73}Mg_{0.24}Ti_{0.03}(Ni_{0.82}Mn_{0.12}Fe_{0.08})_{3.58}$	Ce_2Ni_7	93
実施例 265	$La_{0.40}Mm_{0.20}Mg_{0.32}Zr_{0.08}(Ni_{0.96}Ga_{0.02}Cu_{0.02})_{3.05}$	$PuNi_3$	91
実施例 266	$La_{0.84}Ce_{0.10}Mg_{0.22}Ca_{0.04}(Ni_{0.65}Ca_{0.34}Si_{0.01})_{3.8}$	Ce_2Ni_7	85
実施例 267	$La_{0.76}Mg_{0.22}Zr_{0.02}(Ni_{0.99}Al_{0.01})_{3.65}$	Ce_2Ni_7	89
実施例 268	$La_{0.59}Mg_{0.34}Zr_{0.07}(Ni_{0.96}Si_{0.01}Nb_{0.03})_{3.02}$	$PuNi_3$	95
実施例 269	$La_{0.73}Mg_{0.24}Ca_{0.03}(Ni_{0.89}V_{0.04}Cu_{0.07})_{3.45}$	Ce_2Ni_7	92
実施例 270	$La_{0.59}Y_{0.04}Mg_{0.31}Ti_{0.06}(Ni_{0.98}Sn_{0.02})_{3.2}$	$PuNi_3$	88
比較例 6 2	$La_{0.38}Mg_{0.82}Zr_{0.12}(Ni_{0.35}Al_{0.65})_{4.1}$	$CaCu_5$	65
比較例 6 3	$La_{0.10}Mg_{0.32}Ti_{0.58}(Ni_{0.95}Sn_{0.05})_{3.1}$	$TiNi_3$	55
比較例 6 4	$Ce_{0.47}Mg_{0.48}Zr_{0.05}(Ni_{0.65}Zn_{0.35})_{4.1}$	$CaCu_5$	70
比較例 6 5	$Mm_{0.45}Mg_{0.32}Ca_{0.23}(Ni_{0.95}Si_{0.05})_{3.5}$	$CaCu_5$	65
比較例 6 6	$La_{0.62}Mg_{0.24}Zr_{0.14}(Ni_{0.96}Al_{0.03}B_{0.01})_{2.1}$	$MgCu_2$	90

[0540]

** [表48]

	製造法	熱処理条件		放電容量 (mA h/g)	放電の 中点電位 (V)	サイクル 寿命
		温度(°C)	時間(h)			
実施例 263	r f	920	2	343	0.87	275
実施例 264	r f	950	20	398	0.88	387
実施例 265	r f	950	2.5	369	0.91	376
実施例 266	m q	910	10	374	0.88	298
実施例 267	m q	930	15	341	0.91	380
実施例 268	r f	900	4	382	0.89	395
実施例 269	r f	920	10	377	0.88	305
実施例 270	m q	950	4	346	0.88	355
比較例 6 2	r f	1200	4	100	0.80	120
比較例 6 3	r f	1250	20	30	0.72	40
比較例 6 4	m q	900	0.01	80	0.75	78
比較例 6 5	r f	600	10	154	0.71	107
比較例 6 6	m q	950	10	55	0.70	67

(注) 製造法において、r f は高周波誘導溶解を、m q は急冷浴湯法を表す。

[0541] 前記表45～表48から明らかなように、 $R_{1-x}Mg_xT_{2-x}(Ni_{1-x}M7_x)$ で表され、かつ主相が Ce_2Ni_7 型か、あるいは $PuNi_3$ 型の結晶構造を有する水素吸蔵合金を含む負極を備えた実施例250～270の金属酸化物-水素二次電池は、比較例62～66の二次電池に比べて優れた放電容量及びサイクル寿命を示すことがわかる。

[0542] (実施例271～288及び比較例67～72) 各元素を所定の組成比になるように秤量し、アルゴンの雰囲気中で高周波溶解することにより実施例217～278及び比較例67～69の水素吸蔵合金インゴットを得た。また、比較的融点の高い RNi_x 系、 R_2Ni_x 系、 RNi_3 系、 RNi_4 系および $MgNi$ 系の合金を高周波溶解法により作製し、その後所定量混合し、さらに溶解することにより実施例279～288及び比較例70～72の水素吸蔵合金を作製した。

[0543] 得られた合金のうち、比較例69、70、

72は铸造のみ、比較例67、68、71および実施例の全ては900°Cで7時間熱処理後、更に700°Cで40時間熱処理を施した後、粉碎し、粒径125μm以下の合金粉末を調製した。

[0544] <水素吸蔵速度の評価> 前記各水素吸蔵合金を前述した図3の試料容器33(雰囲気温度25°C)40内に収納した。第1バルブ37₁を閉じ、第2、第3のバルブ37₂、37₃を開き、真空ポンプ35を作動して前記配管32および分歧配管34、蓄圧容器38および試料容器33内の空気を排気した。前記第2、第3のバルブ37₂、37₃を閉じた後、第1バルブ37₁を開いて水素ポンベ31から水素を供給して前記配管32および分歧配管34、蓄圧容器38および試料容器33内を水素置換した。つづいて、第1バルブ37₁を閉じ、この時点で圧力計36が示す系内の圧力から導入した水素量を算出した。ひきつづき、第2バルブ37₂を開き、水素を前記試料容器33内に供給し、温度を熱電対

40でモニターした。その後、前記試料容器33内の温度が一定の速度で昇温するようにコンピュータ41および温度コントローラ42で制御し、その制御信号を受けたヒータ39を用いて温度をスキャンさせた。この時の前記容器33内の圧力変化を圧力計36により検出してそれをレコーダ43で記録した。

【0545】以上、前記試料容器33内に80°Cの温度下で一定量の水素を導入し、導入開始してから5時間後までの各水素吸蔵合金中に吸蔵された水素量を前記容器33内の圧力変化から検出し、時間当たりの水素吸蔵量(H/M·h⁻¹)を算出することにより水素吸蔵速度を測定した。これらの結果を、下記表49、50に示す。

【0546】また、下記表49、50は各水素吸蔵合金の組成と、CuK α 線を用いたX線回折パターンにおける $2\theta = 8 \sim 13^\circ$ の範囲に現れる最強ピークの強度(I₁)と、全ピークの最強線ピークの強度(I₂)との強度比(I₁/I₂)とを併記する。

【0547】<水素吸蔵合金を含む負極を備えた二次電池の評価>前記各水素吸蔵合金を75μm以下に粉碎した粉末と電解銅粉末を重量比で1:1の割合で混合し、*20

*この混合体1gを錠剤成形機(内径10mm)を用いて圧力10000kgの条件にて5分間加圧することによりペレットを作製した。このペレットをニッケル製網体で挟み込み、周辺をスポット溶接し、ニッケルのリード線をスポット溶接することにより24種の合金電極(負極)を作製した。

【0548】前記各負極を対極である焼結式ニッケル電極とともに8規定の水酸化カリウム水溶液にそれぞれ浸漬し、25°Cの温度下にて充放電サイクル試験を行い、最大放電容量を測定した。なお、充放電条件は水素吸蔵合金1g当たり100mAの電流で10時間充電した後、10分間休止し、水素吸蔵合金1g当たり20mAの電流で酸化水銀電極に対して-0.5Vになるまで放電を行うサイクルを繰り返した。このような充放電サイクル時の最大放電容量を調べた。また、サイクル寿命を測定した。これらの結果を下記表49、50に併記する。

【0549】

【表49】

	水素吸蔵合金	ピーク強度比	水素吸蔵速度(H/M·h ⁻¹)	放電容量(mAh/g)
比較例67	Mg0.6La0.4Ni ₃	0.28	0.21	100
比較例68	Mg0.5La0.5Ni ₃	0.23	0.35	150
比較例69	Mg0.45La0.55Ni ₃ (铸造のみ)	0.32	0.15	95
比較例70	Mg0.4La0.6Ni _{3.1} (铸造のみ)	0.28	0.23	105
比較例71	Mg0.65La0.15Al0.25Ni _{3.2}	0.31	0.17	101
比較例72	Mg0.35La0.55Ag0.1Ni _{3.1} (铸造のみ)	0.25	0.33	122
実施例271	Mg0.45La0.55Ni ₃	0.14	0.75	250
実施例272	Mg0.4La0.6Ni _{3.1}	0.10	0.85	299
実施例273	Mg0.3La0.7Ni _{3.3}	0.05	1.10	405
実施例274	Mg0.25La0.7Al0.05Ni _{3.2}	0.03	1.10	437
実施例275	Mg0.35La0.55Ag0.1Ni _{3.1}	0.10	1.00	405
実施例276	Mg0.25Y0.65V0.05Mo0.05Ni _{3.3}	0.09	1.00	411

【0550】

※※【表50】

	水素吸蔵合金	ピーク強度比	水素吸蔵速度(H/M·h ⁻¹)	放電容量(mAh/g)
実施例277	Mg0.34La0.5Mm0.06Nb0.05Sn0.05Ni _{2.8}	0.13	0.90	367
実施例278	Mg0.2Lm0.7Si0.05Ge0.05Ni _{3.5}	0.13	0.80	371
実施例279	Mg0.3La0.7Ni _{2.5} Co0.6	0.06	1.10	410
実施例280	Mg0.2La0.8Ni _{2.5} Cu1.5	0.13	0.80	370
実施例281	Mg0.35Lm0.6Gd0.15Ni _{2.6} F0.6	0.11	0.90	388
実施例282	Mg0.4La0.4Co0.2Ni _{2.9} Cr0.3Zn0.1	0.12	0.80	275
実施例283	Mg0.4La0.3Pr0.3Ni _{2.7} Mn0.8	0.10	0.90	309
実施例284	Mg0.3La0.6Al0.1Ni _{2.5} Co0.7	0.13	0.80	374
実施例285	Mg0.17Lm0.73Ag0.1Ni _{2.8} Mn0.8	0.12	0.80	280
実施例286	Mg0.16La0.4Sm0.35Pb0.05Co0.05Ni _{2.9} Cr0.9	0.10	0.80	257
実施例287	Mg0.15Lm0.6Nd0.1Ta0.05Ge0.07B0.03Ni _{2.5} F0.1.5	0.11	0.70	221
実施例288	Mg0.25Ca0.05In0.05P0.05Ni _{2.9} Cu1.1Zn0.3	0.09	1.00	419

【0551】前記表49、表50から明らかなように前記一般式(16)で現され、 $2\theta = 8 \sim 13^\circ$ の範囲に

現れる最強ピークの強度 (I_1) と、全ピークの最強線ピークの強度 (I_2) との強度比 (I_1 / I_2) が0.15未満である実施例271～288の水素吸蔵合金は、比較例67～72の水素吸蔵合金に比べて優れた水素吸蔵特性を有することが分かる。また、異種金属で置換することによって、一層優れた水素吸蔵特性を示すことがわかる。

【0552】また、前記水素吸蔵合金を含む負極を備えた実施例271～288の電池は、比較例67～72の電池に比べて放電容量が著しく高く、かつ充放電特性も優れていることがわかる。

【0553】(実施例289～295及び比較例73～77)各元素が最終的に表51に示す組成比になるように歩留まりを見込んで母合金であるLaNi₃、LaNi₂、MgNi₂、LaNi_{1.5}Co_{0.5}、LaNi_{1.5}M (M=Cr, Mn, Cu, Fe, Zn, Sn, Si, P, B)を秤量し、アルゴン雰囲気中で高周波溶解炉にて溶解させることにより合金インゴットを作製した。得られた各インゴットを950°Cで5時間熱処理を施すことにより下記表51に示す組成の水素吸蔵合金インゴットを得た。

【0554】得られた水素吸蔵合金の結晶構造を明らかにするため、水素吸蔵合金インゴットを任意の方向に切り出したサンプルと、その切り出した面に対して垂直に切り出したサンプルとを作製し、それぞれのサンプルについて任意に10箇所を選択し、TEMによる電子線回折像及び格子像の測定をそれぞれ行った。

【0555】その結果、実施例289～295の水素吸蔵合金は、AB₃サブセルをCとし、A₂B₃サブセルをLとした際にn[LCLCC] (nは1)で表されるパターンでAB₃サブセルとA₂B₃サブセルが積層されたユニットセルからなる結晶相を含むことを確認した。前記ユニットセルにおけるAB₃サブセル数に対するA₂B₃サブセル数の比X (L/C) は0.67であった。

【0556】図5に、実施例289のLa_{1.5}Mg_{0.5}Ni₂で表される組成の水素吸蔵合金において最も多くの測定点で観察された格子像の顕微鏡写真を示す。また、図6に図5の顕微鏡写真的格子像を説明するための特性図を示す。図6の説明図から明らかなように、図5の写真中の白い部分はC、つまりAB₃サブセルを示し、黒い部分はL、つまりA₂B₃サブセルを示す。図5から、実施例289の水素吸蔵合金は、前述した[LCLCC]で表される積層パターンを有するユニットセルからなる結晶相を含むことがわかる。

【0557】一方、比較例73～77の水素吸蔵合金については、前述したTEMによる電子線回折像及び格子像の観察結果から、実施例289～295で説明したのと同様な結晶相が存在しないことを確認した。また、比較例73, 74の水素吸蔵合金は、[LC]で表されるパターンでAB₃サブセルとA₂B₃サブセルが積層され

たユニットセルからなる結晶相を含んでいた。前記ユニットセルにおけるAB₃サブセル数に対するA₂B₃サブセル数の比X (L/C) は1.0であった。比較例75の水素吸蔵合金は、[LCC]で表されるパターンでAB₃サブセルとA₂B₃サブセルが積層されたユニットセルからなる結晶相を含んでいた。前記ユニットセルにおけるAB₃サブセル数に対するA₂B₃サブセル数の比X (L/C) は0.5であった。表51に、実施例289～295及び比較例73～75の合金のユニットセルにおけるAB₃サブセル数に対するA₂B₃サブセル数の比X (L/C) を併記する。

【0558】さらに、実施例289～295の水素吸蔵合金について、n[LCLCC] (nは1)で表される積層パターンを有するユニットセルが観察された測定点を数え、格子像の測定点の総数 (20箇所) を1とした際の前記ユニットセルが観察された測定点の数から前記ユニットセルの測定率を算出し、その結果を下記表51に併記する。

【0559】<水素吸蔵速度の評価>前記各水素吸蔵合金を前述した図3の試料容器33 (雰囲気温度25°C) 内に収納した。第1バルブ37₁を閉じ、第2、第3のバルブ37₂、37₃を開き、真空ポンプ35を作動して前記配管32および分岐配管34、蓄圧容器38および試料容器33内の空気を排気した。前記第2、第3のバルブ37₂、37₃を開じた後、第1バルブ37₁を開いて水素ポンベ31から水素を供給して前記配管32および分岐配管34、蓄圧容器38および試料容器33内を水素置換した。つづいて、第1バルブ37₁を開じ、この時点で圧力計36が示す系内の圧力から導入した水素量を算出した。ひきつづき、第2バルブ37₂を開き、水素を前記試料容器33内に供給し、温度を熱電対40でモニターした。その後、前記試料容器33内の温度が一定の速度で昇温するようにコンピュータ41および温度コントローラ42で制御し、その制御信号を受けたヒータ39を用いて温度をスキャンさせた。この時の前記容器33内の圧力変化を圧力計36により検出してそれをレコーダ43で記録した。

【0560】以上、前記試料容器33内に60°Cの温度下で一定量の水素を導入し、導入開始してから5時間後までの各水素吸蔵合金中に吸蔵された水素量を前記容器33内の圧力変化から検出し、時間当たりの水素吸蔵量 (H/M·h⁻¹) を算出することにより水素吸蔵速度を測定した。これらの結果を、下記表52に示す。

【0561】また、実施例289～295及び比較例73～77の水素吸蔵合金を粉碎し、粒径75μm以下にふるい分けた後、以下に説明する手順で電極を作製した。まず、各合金粉末と電解銅粉末を重量比で1:1の割合で混合し、この混合体1gを錠剤成形機 (内径10mm) を用いて圧力5tonで3分間加圧することによりペレットを作製した。このペレットをニッケルの金網

で挿み込み、周辺をスポット溶接して圧接し、ニッケルのリード線をスポット溶接することにより合金電極（負極）を作製した。

【0562】得られた負極を、それぞれ対極である焼結式ニッケル電極とともに8規定の水酸化カリウム水溶液にそれぞれ浸漬し、充放電試験を行った。充放電試験は、20°Cにおいて水素吸蔵合金1g当たり100mAの電流で10時間かけて充電した後、5時間の休止の間に0°C、-18°Cまたは-23°Cまで冷却した後、水素*

*吸蔵合金1g当たり100mAの電流で酸化水銀電極に対して-0.6Vになるまで放電を行うという条件で行った。0°Cにおける放電容量を1とした際の各温度（-18°C、-23°C）における放電容量を-18°C及び-23°Cにおける容量低下率とし、その結果を下記表52に併記する。

【0563】

【表51】

	合金組成	X (L/C)	積層 パターン の測定率
実施例 289	La 10 Mg 4 Ni 48	0. 67	0. 6
実施例 290	La 11 Mg 4 Ni 48	0. 67	0. 4
実施例 291	La 9 Mg 4 Ni 45	0. 67	0. 3
実施例 292	La 10 Mg 4 Ni 43 Co 3	0. 67	0. 5
実施例 293	La 10 Mg 4 Ni 44 Cr Mn	0. 67	0. 3
実施例 294	La 9 Mg 4 Ni 41 Cu Fe Zn Sn	0. 67	0. 4
実施例 295	La 10 Mg 4 Ni 43 Si Pb	0. 67	0. 6
比較例 73	La Ni 3	1. 0	0
比較例 74	La Mg 2 Ni 9	1. 0	0
比較例 75	La 2 Ni 7	0. 5	0
比較例 76	La 11 Mg 4 Ni 41	-	0
比較例 77	La 9 Mg 4 Ni 49	-	0

【0564】

※※【表52】

	水素吸蔵速度 (H/M·h ⁻¹)	容量低下率 (-18°C)	容量低下率 (-23°C)
実施例 289	1. 12	0. 95	0. 70
実施例 290	1. 11	0. 91	0. 62
実施例 291	1. 10	0. 90	0. 60
実施例 292	1. 12	0. 92	0. 75
実施例 293	1. 12	0. 91	0. 71
実施例 294	1. 09	0. 90	0. 61
実施例 295	1. 05	0. 93	0. 72
比較例 73	0. 21	0. 35	0. 11
比較例 74	0. 23	0. 37	0. 15
比較例 75	0. 18	0. 41	0. 15
比較例 76	0. 55	0. 55	0. 31
比較例 77	0. 53	0. 65	0. 35

【0565】表51、52から明らかなように、実施例289～295の水素吸蔵合金は、比較例73～77の二次電池に比較して水素吸蔵速度が高いことがわかる。また、実施例289～295の二次電池は、比較例73～77の二次電池に比較して低温での容量低下率が小さいことがわかる。

【0566】

【発明の効果】以上詳述したように本発明に係る水素吸蔵合金によれば、高い水素吸蔵容量を維持しつつ、従来のMg系水素吸蔵合金や希土類系水素吸蔵合金に比べて放出特性を著しく向上させることができる等の顕著な効果を奏する。したがって、本発明の水素吸蔵合金はこれまで他の合金系を用いてきた各種応用分野、例えば水素

の貯蔵・輸送、熱の貯蔵・輸送、熱-機械エネルギー変換、水素の分離・精製、水素同位体の分離、水素を活物質とする電池、合成化学における触媒、温度センサなど、がより拡大され、さらに水素吸蔵合金利用の新しい分野の開拓を図ることができる等顕著な効果を奏する。

【0567】また、本発明に係る二次電池によれば、高容量と長寿命を実現することができる等顕著な効果を奏する。

【0568】また、本発明によれば、AサイトをAB、組成よりも多量に含む組成において、大きな水素吸蔵量を有し、かつ水素との安定性が高すぎて水素を放出し難いという問題点を改善した水素の吸蔵・放出特性が優れた水素吸蔵合金、並びにこの水素吸蔵合金を含む負極を

備え、高容量で充放電サイクル特性が優れ、かつ低価格化および軽量化が図られた二次電池を提供できる。

【0569】さらに、本発明によれば、高い水素吸蔵容量を維持しつつ、従来のマグネシウム-希土類系水素吸蔵合金に比べて常温付近での水素吸蔵速度が向上された水素吸蔵合金を提供できる。したがって、本発明の水素吸蔵合金はこれまで他の合金系を用いてきた各種応用分野（水素の貯蔵・輸送、熱の貯蔵・輸送、熱-機械エネルギー変換、水素の分離・精製、水素同位体の分離、水素を活物質とする電池、合成化学における触媒、温度センサなど）がより拡大され、さらに水素吸蔵合金利用の新しい分野の開拓を図ることができる等顕著な効果を奏する。

【0570】また、本発明に係る二次電池は、従来困難とされていたマグネシウム含有水素吸蔵合金の充放電反応への応用を可能とすることによって、高容量で優れた充放電サイクル特性を有する等顕著な効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る水素吸蔵合金におけるR3中のCo含有量とCo量(y)との関係を示す特性図。

【図2】本発明に係る二次電池の一例である円筒形金属*

*酸化物・水素二次電池を示す部分切欠斜視図。

【図3】本発明の実施例に用いられる温度スキャンニング式水素吸蔵放出特性評価装置を示す概略図。

【図4】実施例177の水素吸蔵合金の主相の透過型電子顕微鏡像を示す顕微鏡写真。

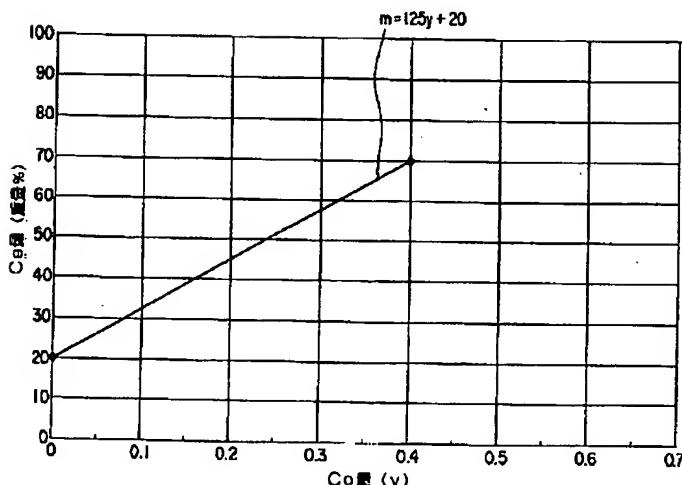
【図5】実施例289の水素吸蔵合金の格子像を示す透過型電子顕微鏡写真。

【図6】図5の顕微鏡写真を説明するための特性図。

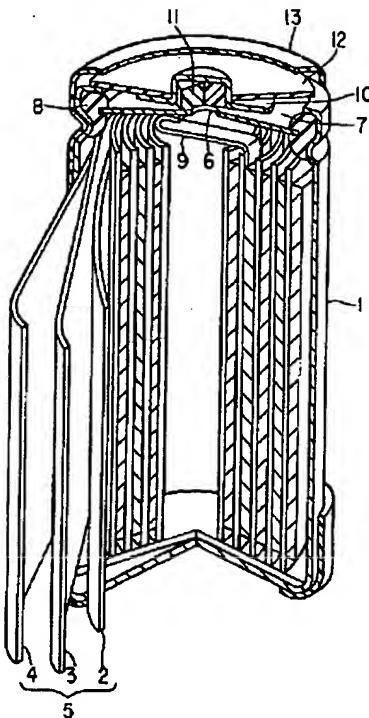
【符号の説明】

10 1…容器、
2…正極、
4…負極、
5…電極群、
7…封口板、
31…水素ポンベ、
33…試料容器、
35…真空ポンプ、
36…圧力計、
39…ヒータ、
20 41…コンピュータ、
42…温度コントローラ。

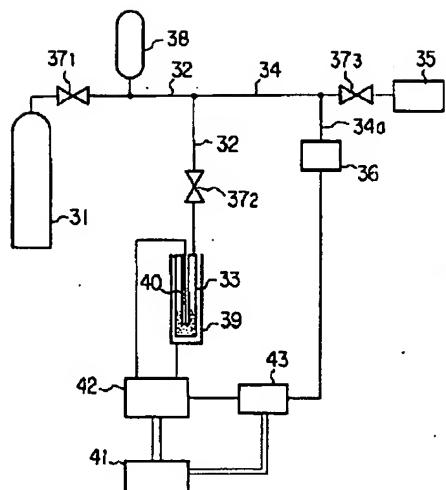
【図1】



【図2】



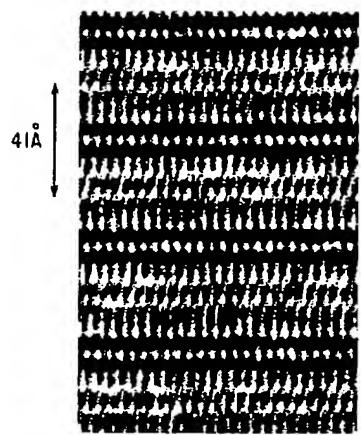
【図3】



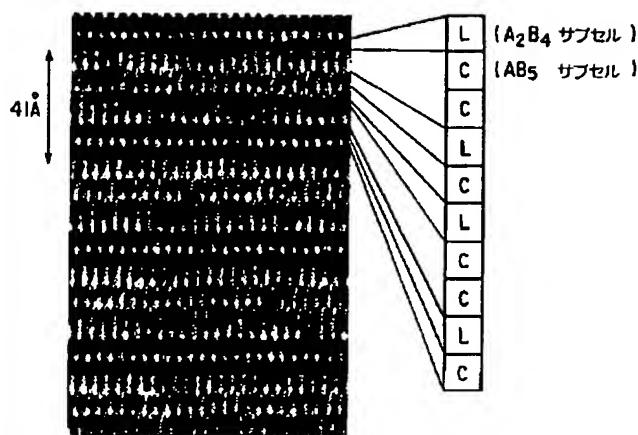
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(31) 優先権主張番号 特願平9-344266
 (32) 優先日 平9(1997)11月28日
 (33) 優先権主張国 日本(JP)
 (31) 優先権主張番号 特願平9-344436
 (32) 優先日 平9(1997)11月28日
 (33) 優先権主張国 日本(JP)
 (31) 優先権主張番号 特願平10-2994
 (32) 優先日 平10(1998)1月9日
 (33) 優先権主張国 日本(JP)

(31) 優先権主張番号 特願平10-65349
 (32) 優先日 平10(1998)3月16日
 (33) 優先権主張国 日本(JP)
 (31) 優先権主張番号 特願平10-70564
 (32) 優先日 平10(1998)3月19日
 (33) 優先権主張国 日本(JP)
 (72) 発明者 神田 基
 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会
 社東芝川崎事業所内

(72)発明者 吉田 秀紀
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会
社東芝川崎事業所内

(72)発明者 川島 史行
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 沢 孝雄
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 稲葉 隆道
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会
社東芝川崎事業所内

(72)発明者 稲田 周介
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会
社東芝川崎事業所内

(72)発明者 林田 浩孝
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会
社東芝川崎事業所内

(72)発明者 北山 浩
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会
社東芝川崎事業所内

(72)発明者 竹野 史郎
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株
式会社東芝横浜事業所内